

Identifizierung und Quantifizierung von Alterungsphänomenen in Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

- Dissertation -

von Anna Mitin
aus Taschkent / Usbekistan

1. Referent:	Professor Dr. Uwe Schröder
2. Referent:	Professor Dr.-Ing. Arno Kwade

eingereicht am:	16.04.2018
mündliche Prüfung (Disputation) am:	27.06.2018

Druckjahr 2018

für Alexej Urlaub

Veröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Patente

Mitin, A., Stradtman, I.: Regeneration von Lithium-Ionen-Batterien durch Änderung des Ladezustands, K23860. Deutsches Patentamt, München, eingereicht.

Mitin, A., Stradtman, I.: Regeneration von Lithium-Ionen-Batterien durch Temperaturänderung, K23859. Deutsches Patentamt, München, eingereicht.

Mitin, A., Stradtman, I.: Regeneration von Lithium-Ionen-Batterien durch Zyklisierung, K23468. Deutsches Patentamt, München, eingereicht.

Tagungsbeiträge

Mitin, A., Soliman, A., Ebner, E., Schröder, U.: Identification and Quantification of aging phenomena in lithium-ion batteries. (Poster) Advanced Battery Power Conference, Münster (2016)

Mitin, A., Schlosser, A., Ebner, E., Stradtman, I., Schröder, U.: Identification and Quantification of aging phenomena in lithium-ion batteries. (Poster) Advanced Automotive Battery Conference (AABC), Mainz (2017)

Geheimhaltungszusatz

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Januar 2015 bis Juli 2017 im Bereich Batteriesystem in der Forschung und Entwicklung der Volkswagen AG in Wolfsburg angefertigt. Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Zusammenfassung

Nach heutigem Stand der Technik liegt bei der Suche nach Energiespeichern für Fahrzeuganwendungen der Fokus auf dem Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien aufgrund ihrer, im Vergleich mit anderen Batterien, hohen Energiedichte und Lebensdauer. Die Gewährleistung einer hohen Lebensdauer ist dabei in allen Betriebszuständen und unterschiedlichen Umweltbedingungen erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen des Alterungsverhaltens der Anode als auch der Kathode aus automotiven Lithium-Ionen-Batterien zum Verständnis der Gesamalterung der Batteriezelle durchgeführt. Dafür wurden zunächst beschleunigte Alterungstests an prismatischen automotiven Vollzellen durchgeführt. Differenziert wurde hierbei zwischen kalendarischen und zyklischen Alterungstests. Das Elektrodenmaterial wurde anschließend aus der Batteriezelle entnommen und elektrochemischen Untersuchungen in Knopfzellen als auch Post-Mortem-Analysen unterzogen. Zur Identifikation der an den Elektrodenmaterialien auftretenden Alterungsphänomene wurden bei den elektrochemischen Methoden u.a. Kapazitätsmessungen, Cyclovoltammetrie und differentielle Spannungsanalysen genutzt. Zur Materialanalyse wurden u.a. die Rasterelektronenmikroskopie und Energie-dispersive Röntgenspektroskopie sowie Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie verwendet.

Zur Untersuchung der Alterung der einzelnen rückgebauten automotiven Elektrodenmaterialien, ohne Einflussnahme der Gegenelektrode, wurden außerdem unbetriebene Kathoden und Anoden aus automotiven Vollzellen unter verschiedenen Bedingungen betrieben. Des Weiteren wurden unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien mit Aktivmaterialien von natürlichem und künstlichem Graphit, Soft- und Hard-Carbon sowie Graphen, in Knopfzellen verbaut und auf ihr Alterungsverhalten getestet. Dies erlaubte Rückschlüsse auf die Auswirkungen der Aktivmaterialwahl in der Anode auf die Gesamalterung der Batterie.

Bei der Analyse der kalendarisch gealterten Kathoden wurde eine verstärkte Abnahme der Kathodenkapazität mit zunehmender Lagerdauer, zunehmendem Lager-Ladezustand (SoC) und zunehmender Lagertemperatur festgestellt. Aus den Experimenten der zyklisch gealterten Kathoden wurde eine verstärkte Kathodenalterung bei hohen Temperaturen, hohen Laderaten und hohen Zyklenanzahlen festgestellt. Bei den vorgenannten Bedingungen wurde u.a. eine besonders hohe mechanische Beanspruchung der Aktivmaterial-Partikel sowie eine verstärkte Übergangsmetallauflösung beobachtet.

Bei der Analyse der kalendarisch gealterten Anoden konnte eine verstärkte Kapazitätsabnahme mit steigendem Lager-SoC beobachtet werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine progressive Alterung eine fortschreitende Vergrößerung der aktiven Oberfläche verursacht. Eine Gewichtszunahme der Anoden sowie eine mittels Ramanspektroskopie gezeigte Zunahme der Graphitamorphizität bestätigten das Vorliegen dieses Effekts. Die Zyklisierung von Anoden aus verschiedenen Kohlenstoffaktivmaterialien verdeutlichte das unterschiedliche Alterungs- und Zellverhalten. Die Ergebnisse zeigten u.a., dass die Strombelastung von Soft- und Hard-Carbon wesentlich höher als die der anderen untersuchten Aktivmaterialien war. Des Weiteren konnte eine Korrelation zwischen der Kristallinität der Anode sowie der C-Ratenstabilität identifiziert werden.

Abstract

According to the current state of the art, the focus in the search for energy storage devices for vehicle applications is on the use of lithium-ion batteries due to their high energy density and service life compared with other batteries. The assurance of a long service life is necessary in all operating states and different environmental conditions. Within the scope of this work, investigations are carried out into the aging behavior of the anode and the cathode from automotive lithium-ion batteries to understand the overall aging of the battery cell. To this end, accelerated aging tests were initially carried out on prismatic automotive full cells. A differentiation was made between calendrical and cyclic aging tests. The electrode material was then removed from the battery cell and subjected to electrochemical analyses in button cells as well as post-mortem analysis. To identify the aging phenomena occurring on the electrode materials, electrochemical methods used include capacitance measurements, cyclovoltammetry and differential voltage analysis. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy as well as X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used for material analysis.

In order to investigate the aging of the individual disassembled automotive electrode materials without influencing the counter electrode, unused cathodes and anodes made from automotive cells were operated under different conditions. Furthermore, different carbon materials with active materials of natural and artificial graphite, soft and hard carbon as well as graphene, used in button cells, were tested for their ageing behavior. This allowed conclusions on the effects of the active material selection in the anode on the overall aging of the battery.

Analysis of the calendar aged cathodes revealed a decreasing cathode capacity with increasing storage time, increasing stock SOC and increasing storage temperature. Experiments of the cyclically aged cathodes have shown increased cathode aging at high temperatures, high charging rates and high numbers of cycles. Under the aforementioned conditions, particularly high mechanical stressing of the active material particles and increased transition metal dissolution were observed.

The analysis of the calendar aged anodes showed a capacity decrease with increasing storage SOC. It has been shown that progressive ageing causes an increasing expansion of the active surface. An increase in weight of the anodes and an increase in graphite porosity shown by Raman spectroscopy confirmed the existence of this effect. The cyclization of anodes from different carbonaceous materials illustrated the different aging and cell behavior. The results showed, among other results, that the current load of soft and hard carbon was considerably higher than that of the other active materials investigated. Furthermore, a correlation between the crystallinity of the anode and the C-rate stability could be identified.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank nachstehenden Personen entgegen bringen, ohne deren Mithilfe eine erfolgreiche Promotion nicht möglich gewesen wäre:

In erster Linie gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Uwe Schröder für die Betreuung dieser Arbeit und seine Unterstützung. Die bereichernden Diskussionen, die fachliche Freiheit sowie die gestellten Herausforderungen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Den Herren Prof. Arno Kwade und Prof. Henning Menzel danke ich vielmals für die Übernahme des Koreferats beziehungsweise des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen und Kolleginnen aus der Batterieforschung im Technologiezentrum Isenbüttel. Meinen Betreuern Rouven, Ellen, Ulli und auch Ina danke ich für ihre Unterstützung und Kollegialität. Anja danke ich für ihre wertvolle Zeit im Labor und die Möglichkeit die Betreuung ihrer Masterarbeit zu übernehmen.

Zu guter letzt danke ich von Herzen meinen Eltern, meinem Bruder und meinem Freund - denen die immer an mich glauben und für mich da sind!

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Zielsetzung	2
1.2. Gliederung	3
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batteriezellen	5
2.1.1. Kenngrößen	8
2.1.2. Kinetik und Thermodynamik	10
2.1.3. Bauformen	13
2.2. Aktivmaterialien	14
2.2.1. Kathode	14
2.2.2. Anode	17
2.3. Alterung der Aktivmaterialien	22
2.3.1. Alterung von Kathodenmaterialien	23
2.3.2. Alterung von Anodenmaterialien	26
3. Materialien und Methoden	31
3.1. Ablauf der Untersuchungen	31
3.2. Zelltypen und Zellprüfstände	33
3.2.1. Zelltypen	33
3.2.2. Zellprüfstände	33
3.3. Alterung von PHEV2-Zellen	34
3.3.1. Eingangskapazitätsbestimmung	34
3.3.2. Kalendarische Zelltests	35
3.3.3. Zyklische Zelltests	35
3.4. Alterung von CR3032-Knopfzellen	36
3.4.1. Zyklische Kathodentests	36
3.4.2. Zyklische Anodentests	38
3.5. Elektrodenpräparation	39
3.5.1. Rezeptur und Dispergierung	39
3.5.2. Elektrodenbeschichtung	40
3.6. Zellpräparation	40
3.6.1. Öffnung von PHEV2-Zellen	41
3.6.2. Knopfzellbau	41
3.6.3. Öffnung von CR3032-Knopfzellen	42
3.6.4. Ionenstrahlschneiden der Elektroden für REM	42
3.7. Verwendete Materialien	43
3.7.1. Elektroden	43
3.7.2. Separator	45
3.7.3. Elektrolyt	45

3.8. Charakterisierungsmethoden	46
3.8.1. Elektrochemische Charakterisierung	46
3.8.2. Materialanalytik	50
4. Ergebnisse und Diskussion	57
4.1. Ergebnisse der Batteriezellalterung im Labor	57
4.2. Charakterisierung vorgealterter Kathodenmaterialien	60
4.2.1. Elektrochemische Charakterisierung	60
4.2.2. Materialanalytik	68
4.2.3. Auswertung der Alterungsreihen	74
4.2.4. Diskussion der Ergebnisse vorgealterter Kathodenmaterialien	93
4.3. Charakterisierung vorgealterter Anodenmaterialien	94
4.3.1. Elektrochemische Charakterisierung	95
4.3.2. Materialanalytik	103
4.3.3. Diskussion der Ergebnisse vorgealterter Anodenmaterialien	109
4.4. Zyklisierung von Lieferzustandsmaterialien	111
4.4.1. Kathoden	111
4.4.2. Diskussion der Ergebnisse der Zyklisierung von LZ-Kathodenmaterialien	136
4.4.3. Anoden	139
4.4.4. Diskussion der Ergebnisse der Zyklisierung von LZ-Anodenmaterialien	157
5. Zusammenfassung und Ausblick	159
Literatur	163
A. Anhang	181
A.1. Zellpräparation	181
A.1.1. Zellöffnung	181
A.2. Ergebnisse	182
A.2.1. Charakterisierung vorgealterter Kathodenmaterialien	182
A.2.2. Charakterisierung vorgealterter Anodenmaterialien	189
A.2.3. Zyklisierung von Lieferzustandsmaterialien (kathodenseitig)	191
A.2.4. Zyklisierung von Lieferzustandsmaterialien (anodenseitig)	194

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie(n) (LIB)-Zelle mit Darstellung von elektromikroskopischen Querschnittsaufnahmen einer Graphitanode, eines Separators und einer MO_2 -Kathode sowie Strukturformel der Elektrolytkomponente Ethylencarbonat. Eigene Darstellung in Anlehnung an Dunn, Kamath und Tarascon ^[10]	5
2.2. Die Entladepotentiale gegen Lithium sowie durchschnittliche spezifische Kapazitäten gebräuchlicher Anoden- und Kathodenaktivmaterialien. Eigene Darstellung in Anlehnung an ^[37]	14
2.3. (a) Kristallstruktur von NMC111 entlang der <i>b</i> -Achse. Es bildet sich eine Schichtfolge -Li-O-M-O- (M=Übergangsmetall) aus. (b) Regelmäßige Anordnung der Cobalt-, Nickel- und Mangan-Ionen innerhalb einer Übergangsmetallschicht. Aus ^[22]	16
2.4. Schematischer Aufbau von (a) Hard-Carbon (ungeordnete Kohlenstoffstruktur, nicht-graphitisierbar) (b) Soft-Carbon (ungeordnete Kohlenstoffstruktur, graphitisierbar) und (c) Graphit. Eigene Darstellung in Anlehnung an Nishi ^[52] sowie Daniel und Besenhard ^[53]	17
2.5. Schematische Darstellung der hexagonalen 2H-Graphit-Struktur und der rhomboedrischen 3R-Graphit-Struktur.	19
2.6. Spannungsdifferenz $dU/dSoC$ während der stufenweisen Insertion der Lithium-Ionen in das Graphit (Graphitanode gegen Lithium in EC:DMC:EMC 1:1:1 1M LiPF_6 mit 0,01C) mit einer schematischen Darstellung in Anlehnung an Winter et al. ^[59] und Kaskhedikar, Nitin und Maier ^[69]	19
2.7. Schematische Darstellung der an der Kathode stattfindenden Alterungsvorgänge. Eigene Darstellung in Anlehnung an ^[7]	24
2.8. Schematische Darstellung der an der Anodenoberfläche stattfindenden Alterungsvorgänge. Eigene Darstellung in Anlehnung an ^[7]	26
3.1. Schematische Darstellung des Untersuchungsablaufs. Nicht alle Charakterisierungsmethoden wurden für jede Elektrode durchgeführt. Über die Kennzeichnung (a)-(g) der jeweiligen Elektroden wird deutlich welche Untersuchungsmethode angewandt wurde.	32
3.2. Schematischer Aufbau einer Knopfzelle. Die Komponenten sind in der Reihenfolge des Einbaus von rechts nach links zu lesen.	41
3.3. Schematische Darstellung der Probenanordnung bei dem Ionenstrahlschneiden zur Erzeugung von Elektrodenquerschnitten.	42
3.4. Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Zeit während einer GITT-Messung wobei (a) die Relaxationszeit und (b) die Dauer des Strompulses beschreibt. ΔE_s ist die Spannungsdifferenz der Ruhespannung nach den Pulsen n und $n + 1$, ΔE_t ist der Spannungssprung während eines Pulses.	49

3.5.	Emissionsprodukte bei Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einer Probe. Nur bei ausreichend dünnen Proben treten Elektronen auch auf der anderen Seite des Objektes wieder aus (transmittierte Elektronen). Eigene Darstellung in Anlehnung an ^[159]	51
3.6.	Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung.	53
4.1.	Entladekapazitäten der Batteriezellen KA3-KA5, aufgetragen gegen die Lagerdauer.	57
4.2.	(a) Auftragung der Entladekapazitäten der Zellen ZY1-ZY3 und ZY9-ZY10 gegen den Ladungsdurchsatz. (b) Auftragung der Entladekapazität der Zellen ZY1-ZY3 und ZY9-ZY10 gegen die Zyklenanzahl. (c) Auftragung der Entladekapazität der Zellen ZY3- ZY6 gegen den Ladungsdurchsatz. (b) Auftragung der Entladekapazität der Zellen ZY3- ZY6 gegen die Zyklenanzahl.	58
4.3.	OCV-Kennlinien der Lieferzustandsvollzelle LZ3, gemessen in einer Drei-Elektroden-Zelle.	59
4.4.	Kathoden-Alterungszustand (SoH), gemessen in Knopfzellen gegen Lithium, aufgetragen gegen den Vollzell-SoH.	61
4.5.	Cyclovoltammogramme der kalendarisch gealterten Kathode KA1 mit Scangeschwindigkeiten von $5 \mu\text{V s}^{-1}$ bis $100 \mu\text{V s}^{-1}$ gemessen.	62
4.6.	Cyclovoltammogramm der kalendarisch gealterten Kathode KA1, gemessen mit einer Scangeschwindigkeit von $10 \mu\text{V s}^{-1}$. Die nach Shaju, Subba Rao und Chowdari ^[49] stattfindenden Redoxvorgänge wurden farbig markiert.	63
4.7.	Cyclovoltammogramme der Lieferzustandskathode LZ3 bei 23°C . Es sind die ersten drei Zyklen dargestellt, unterteilt in (a) Vorwärtsscans und (b) Rückwärtsscans.	64
4.8.	Anpassung eines Cyclovoltammogramms der Lieferzustandskathode LZ3 mittels drei Lorentz-Funktionen. Zwei Funktionen wurden für die Anpassung der Peaks der beiden Nickeloxidationen und eine zum Ausgleich der etwas ansteigenden Basislinie verwendet.	65
4.9.	(a) Auftragung des Flächenverhältnisses A_2/A_1 gegen den Kathoden-SoH, (b) Auftragung der Peakbreite $w_1 + w_2$ gegen den Kathoden-SoH. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde auf eine Darstellung der Fehlerbalken für den Kathoden-SoH verzichtet.	66
4.10.	(a) Auftragung der relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten gegen den SoC für die Kathodenmaterialien LZ3 und ZY4. Die Kreise symbolisieren die Messpunkte in Laderichtung, die Dreiecke die Messpunkte in Entladerichtung. (b) Auftragung der relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten gegen den Kathoden-SoH. Entlang der gestrichelten Linie nehmen der aus den rel. Diffusionskoeffizienten berechnete SoH und der Kathoden-SoH denselben Wert an.	67
4.11.	Diffraktogramm der Lieferzustandskathode LZ3 (grau). Die in türkis eingezeichneten Reflexlagen und -intensitäten, wurden der PDF(<i>Powder diffraction file</i>)-Karte #00-056-0147 entnommen. Die Zuordnung der Reflexe zu den Netzebenen wurde auf Basis von ^[162] durchgeführt.	68

4.12. (a)-(d) Entwicklung der Gitterparameter a und c mit dem Gesundheitszustand der Kathode bzw. Vollzelle bei <i>direkt nach der Öffnung</i> durchgeführten Messungen. (a) Auftragung des Gitterparameters a gegen den Vollzell-SoH. (b) Auftragung des Gitterparameters c gegen den Vollzell-SoH. Auftragung des Gitterparameters a gegen den Kathoden-SoH. (d) Auftragung des Gitterparameters c gegen den Kathoden-SoH. Auftragung der Gitterparameter (e) a und (f) c gegen den Kathoden-SoH der <i>nachgeladenen</i> Kathodenmaterialien. . . .	70
4.13. (a) Auftragung der Gitterparameter c gegen den Lithiumgehalt der Kathodenmaterialien. Die gestrichelte Linie entspricht der von Buchberger et al. durch <i>in-situ</i> XRD-Messungen ermittelten Beziehung zwischen dem Gitterparameter c und der Zusammensetzung der Verbindung ^[51] . (b) Vergleich der Werte für den Gitterparameter c der <i>direkt nach der Öffnung</i> vermessenen Kathoden (dunkelblau) und der in der Halbzelle <i>nachgeladenen</i> Kathoden (hellblau). . .	71
4.14. REM-Aufnahmen der Lieferzustandskathode LZ1. (a) Oberflächenaufnahme. (b-d) Querschnittsaufnahmen in den Vergrößerungen 1:1.000, 1:3.000 und 1:10.000-fach.	73
4.15. Auftragung des Kathoden-SoH und des SoH(Diff) gegen (a) die Lagerdauer, (c) den Lager-SoC und (e) die Lagertemperatur. Cyclovoltammogramme der Kathoden LZ3 und (b) KA1-3 mit steigender Lagerdauer, (d) KA3-5 mit steigendem Lager-SoC und (f) KA3, KA6 mit steigender Lagertemperatur. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan des 3. Zyklus.	75
4.16. Auftragung des Flächenverhältnisses und der Peakbreite aus den Cyclovoltammogrammen gegen (a) die Lagerdauer, (c) den Lager-SoC (c) die Lagertemperatur. Auftragung der Gitterparameter a und c gegen (b) die Lagerdauer, (d) den Lager-SoC und (f) die Lagertemperatur.	78
4.17. REM-Oberflächenaufnahmen in 3.000facher Vergrößerung der (a) Lieferzustandskathode LZ1 und (b) KA1, (c) KA2 und (d) KA3.	80
4.18. Auftragung des Kathoden-SoH und des SoH(Diff) (a) gegen die Temperatur, (b) die C-Rate und (c) den Kathoden-SoH. Zusätzlich ist die Anzahl der durchlaufenen Zyklen angegeben. Cyclovoltammogramme der Kathoden LZ3 und der Zellen (b) ZY3-6 mit steigender Temperatur, (d) ZY1-2 mit unterschiedlichen C-Raten und (f) ZY4, ZY7-8 mit sinkendem Vollzell-SoH. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan des 3. Zyklus.	82
4.19. Cyclovoltammogramme der Kathoden LZ3, ZY3, ZY9 und ZY10 der Teilreihe B. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan des 3. Zyklus.	85
4.20. Auftragung des Flächenverhältnisses und der Peakbreite gegen (a) die Temperatur, (c) die C-Rate, (c) den Vollzell-SoH. Auftragung der Gitterparameter a und c gegen (b) die Temperatur, (d) die C-Rate und (f) den Vollzell-SoH. . .	86
4.21. REM-Aufnahmen in 3.000-facher Vergrößerung der zyklisch gealterten Kathoden ZY3-6. (a) Querschnittsaufnahme der bei 0 °C gealterten Kathode (ZY6). (b) Querschnittsaufnahme der bei 10 °C gealterten Kathode (ZY5). (c) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C gealterten Kathode (ZY4). (d) Querschnittsaufnahme der bei 45 °C gealterten Kathode (ZY3). (e) Oberflächenaufnahmen der bei 45 °C gealterten Kathode (ZY3) in 500-facher Vergrößerung. (f) Oberflächenaufnahmen der bei 45 °C gealterten Kathode (ZY3) in 3.000-facher Vergrößerung.	89

4.22. REM-Querschnittsaufnahmen in 3.000-facher Vergrößerung der (a) mit $4C/\frac{1}{6}C$ zyklisierten Kathode (ZY1). (b) mit $\frac{1}{6}C/4C$ zyklisierten Kathode (ZY2). (c) mit $2C/1C$ zyklisierten Kathode (ZY9). (d) mit $3C/1C$ zyklisierten Kathode (ZY10).	91
4.23. REM-Aufnahmen der zyklisch gealterten Kathoden ZY7 und ZY8. (a) Querschnittsaufnahme der Kathode ZY7 in 3.000-facher Vergrößerung. (b) Querschnittsaufnahme der Kathode ZY8 in 3.000-facher Vergrößerung. (c) Oberflächenaufnahme der Kathode ZY7 in 1.000-facher Vergrößerung. (d) Oberflächenaufnahme der Kathode ZY8 in 1.000-facher Vergrößerung.	92
4.24. Auftragung (a) der spezifischen Anodenkapazität (Kapazitätswerte bezogen auf die Aktivmasse) und (b) der absoluten Anodenkapazität gegen den Vollzell-SoH.	95
4.25. Auftragung des Anoden-SoHs gegen den Lager-SoC bei der kalendarischen Alterung der Zellen KA3-KA5 bei einer Temperatur von $60^{\circ}C$ und einer Lagerdauer von 180 Tagen.	96
4.26. Auftragung des Anoden-SoHs aus der zyklischen Alterung gegen (a) die Zyklisiertemperatur der Zellen ZY3-ZY6 bei einer $1C/1C$ Zyklisierung und (b) die C-Raten der Zellen ZY1-3 und ZY9-10 bei einer Temperatur von $23^{\circ}C$. Die dazugehörigen Zyklen der Vollzellen sind ebenfalls dargestellt.	97
4.27. Aufnahmen der Anodenelektroden nach der Zellöffnung der (a) Lieferzustandszelle LZ3 und (b) der bei $23^{\circ}C$ mit $4C/1/6C$ zyklisierten Zelle ZY1.	98
4.28. Cyclovoltammogramme der Lieferzustandsanode LZ3, gemessen mit einer Scangeschwindigkeit von $4\mu V s^{-1}$ und $20\mu V s^{-1}$ in einem Potentialbereich von $0-0,3V$ bei einer Temperatur von $23^{\circ}C$	99
4.29. Cyclovoltammogramme der Lieferzustandsanode LZ3, gemessen mit einer Scangeschwindigkeit von $4\mu V s^{-1}$ in unterschiedlichen Potentialbereichen. Interkalationspotentiale nach Aurbach ^[72] und Levi et al. ^[190] definiert.	100
4.30. Cyclovoltammogramme der Lieferzustandskathode LZ3 bei $23^{\circ}C$ vermessen. Es sind die ersten drei Zyklen dargestellt, unterteilt in (a) die Vorwärtsscans und (b) die Rückwärtsscans.	100
4.31. Darstellung eines Cyclovoltammogramms der Lieferzustandskathode LZ3 mittels dreier Voigt-Funktionen.	101
4.32. Auftragung des Flächenverhältnisses und der Peakbreite gegen (a) die Temperatur, (c) die C-Rate, (c) den Vollzell-SoH. Auftragung der Gitterparameter a und c gegen (b) die Temperatur, (d) die C-Rate und (f) den Vollzell-SoH.	102
4.33. Auftragung (a) des Anoden-SoHs und (b) des Vollzell-SoHs gegen das Raman- I_G/I_D -Bandenverhältnis.	104
4.34. Auftragung (a) des Anodengewichts mit einer Fläche von $1,767\text{ cm}^2$ und (b) der Alterungsrate der zyklisch gealterten Anoden in % pro Vollzyklenäquivalent gegen das Raman- I_G/I_D -Bandenverhältnis.	104
4.35. (a) Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Oberflächenaufnahme der Lieferzustandsanode LZ1 in 1.000-facher Vergrößerung und Querschnittsaufnahmen derselben Zelle (b) in 1.000-facher (c) 3.000-facher und (d) 10.000-facher Vergrößerung.	106

4.36. REM-Aufnahmen der zyklisch gealterten Anode ZY1-6 bei 3.000-facher Vergrößerung. (a) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C gealterten Anode (ZY1) mit einer C-Rate von 4C/1/6C. (b) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C gealterten Anode (ZY2) mit einer C-Rate von 1/6C/4C. (c) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C mit 1C/1C gealterten Anode (ZY3). (d) Querschnittsaufnahme der bei 45 °C gealterten Anode (ZY4). (e) Querschnittsaufnahme der bei 10 °C gealterten Anode (ZY5) und (f) Querschnittsaufnahme der bei 0 °C gealterten Anode (ZY6).	107
4.37. REM-Oberflächenaufnahmen der bei 0 °C zyklisch gealterten Anode ZY6 mit einer (a) 100-facher Vergrößerung (b) 3.000-facher Vergrößerung.	108
4.38. Auftragung des Lithium-Gehalts in der Anode gegen (a) den Anoden-SoH und (b) das Anodengewicht.	109
4.39. Cyclovoltammogramme der Lieferzustandskathode LZ3 bei (a) 10 °C und (b) 45 °C vermessen. Es sind jeweils die Vorwärtsscans der ersten drei Zyklen dargestellt.	112
4.40. Auftragung der relativen Diffusionskoeffizienten gegen den SoC. Die Messungen wurden bei 10 °C, 23 °C und 45 °C durchgeführt.	114
4.41. (a) Auftragung der Entladekapazität gegen die Zyklenanzahl. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Der Ladungsdurchsatz ist die Summe der während der Entladevorgänge entnommenen Ladungsmengen. (c) Auftragung des Kathoden-SoH gegen die Zyklenanzahl. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität. (d) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz.	115
4.42. Cyclovoltammogramme der Kathoden LE0,2 (a) und LE1,5 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.	117
4.43. Auftragung der durch Anpassung der Cyclovoltammogramme erhaltenen Werte für (a) das Flächenverhältnis und (b) die Peakbreite gegen den Ladungsdurchsatz.	117
4.44. Auftragung des Gitterparameters c gegen (a) den Kathoden-SoH und (b) den Ladungsdurchsatz.	118
4.45. REM-Aufnahmen der Kathoden LE0,5 und LE0,2: Querschnitt der Kathode LE0,5 bei 3.000-facher Vergrößerung, (b) Oberfläche der Kathode LE0,2 bei 1.000-facher Vergrößerung.	119
4.46. (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des zweiten bis fünfzigsten Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.	120
4.47. Cyclovoltammogramme nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.) (a) der Kathoden L0,5 und (b) der Kathoden L1,5. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.	121
4.48. REM-Aufnahmen der Kathodenoberflächen (a) L1,0 und (b) L1,5. EDX-Mappings der Oberflächenaufnahmen der Kathoden (c) L1,0 und (d) L1,5. Zuordnung der Farben: grün=Sauerstoff, rot=Kohlenstoff.	122
4.49. Auftragung des Gitterparameters c gegen den Kathoden-SoH (a) und den Ladungsdurchsatz (b).	123
4.50. REM-Querschnittsaufnahme der Kathode L1,0 bei 3.000-facher Vergrößerung. Repräsentative Aufnahme für alle Kathoden aus dieser Reihe (L0,5-L1,5).	123

4.51. (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.	124
4.52. Cyclovoltammogramme der Kathoden E0,5 (a) und E1,5 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan. Auftragung der durch Anpassung der Cyclovoltammogramme erhaltenen Werte für (c) das Flächenverhältnis und (d) die Peakbreite gegen den Ladungsdurchsatz.	125
4.53. REM-Aufnahmen des Querschnitts der Kathoden (a) E0,5 und (b) E1,5 bei 3.000-facher Vergrößerung.	127
4.54. (a) Auftragung der Entladekapazität und des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz der Kathode S3. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität. (b) Cyclovoltammogramme der Kathode S3. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.	127
4.55. REM-Aufnahmen der Oberfläche bei 1.000-facher Vergrößerung und des Querschnitts bei 3.000-facher Vergrößerung der Kathoden S3 (150 Zyklen) und S1 (20 Zyklen). (a) und (b) Aufnahmen der Kathode S3. (c) und (d) Aufnahmen der Kathode S1.	128
4.56. (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.	129
4.57. Cyclovoltammogramme der Kathoden G1 (a) und G4 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.	130
4.58. REM-Aufnahmen der Oberfläche bei 1.000-facher Vergrößerung und des Querschnitts bei 3.000-facher Vergrößerung der Kathoden G1 (Zyklisierung bis 3,9 V) und G4 (Zyklisierung bis 4,5 V). (a) und (b) Aufnahmen der Kathode G4. (c) und (d) Aufnahmen der Kathode G1.	131
4.59. (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. Der Ausreißer in der Kurve T45 kommt durch eine kurzzeitige Abschaltung des Messgerätes zustande. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.	132
4.60. Auftragung des SoH(Diff) gegen den Ladungsdurchsatz. Der SoH(Diff) gibt in diesem Fall das Verhältnis des vor der Zyklisierung ermittelten und des aktuellen relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten an.	133
4.61. REM-Aufnahmen der Oberfläche bei 1.000-facher Vergrößerung und des Querschnitts bei 3.000-facher Vergrößerung der Kathoden T10 und T45. (a) und (b) Aufnahmen der Kathode T45. (c) und (d) Aufnahmen der Kathode T10.	134
4.62. Cyclovoltammogramme nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.) der Kathoden (a) T10 und (b) T45. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.	135

4.63. Fotos verschiedener Knopfzellenanoden und -separatoren nach der Zyklisierung. Die Lithiumanoden wurden den Zellen entnommen, die nicht während der Zyklisierung charakterisiert wurden. Bilder von oben nach unten der Zellen (a) E1,0, LE0,2 und L1,0. (b) G4, T10 und T45. (c) S3.	137
4.64. Auftragung der Entladekapazitäten gemessen bei 10 °C gegen (a) den Ladungsdurchsatz der Lieferzustandsanoden LZ3 bei unterschiedlichen Lade- und Entladeraten. Der Ladungsdurchsatz ist die Summe der während der Entladevorgänge entnommenen Ladungsmengen. (b) die Zyklenanzahl der Lieferzustandsanoden LZ3 bei unterschiedlichen Lade- und Entladeraten.	139
4.65. (a) Auftragung der Coulomb-Effizienz bei der Formierung (b) Auftragung der Spannung gegen den SoC der jeweiligen Kohlenstoffmaterialien.	140
4.66. Cyclovoltammogramme der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien des (a) Vorwärtsscans des 3. Zyklus (b) des Rückwärtsscans des 3. Zyklus.	141
4.67. Aufgetragen ist die Entladekapazität gegen die C-Rate für die verschiedenen Kohlenstoffmaterialien. Für die Berechnung wurde der vierte Wert der Entladekapazität verwendet.	142
4.68. (a) Auftragung der Entladekapazitäten verschiedener Kohlenstoffmaterialien gegen den Ladungsdurchsatz. Der Ladungsdurchsatz ist die Summe der während der Entladevorgänge entnommenen Ladungsmengen. (b) Auftragung der Entladekapazitäten verschiedener Kohlenstoffmaterialien gegen die Zyklenanzahl.	143
4.69. Schematischer Aufbau des (a) natürlichen Graphits und (b) des künstlichen Graphits am Stromsammel und die Lithiumeinlagerungswege. Eigene Darstellung in Anlehnung an Hitachi Chemical ^[197]	144
4.70. REM-Aufnahmen des künstlichen Graphits der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.	145
4.71. REM-Aufnahmen des natürlichen Graphits der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.	146
4.72. REM-Aufnahmen des Soft-Carbons der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.	147
4.73. REM-Aufnahmen des Hard-Carbons der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.	148
4.74. REM-Aufnahmen des Graphenmaterials der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) 10.000-facher Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 10.000-facher Vergrößerung.	149
4.75. Angabe der spezifischen Oberfläche in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ aus der Stickstoffadsorptionsmessung der untersuchten reinen Kohlenstoffpulverproben.	150

4.76.	Darstellung der unterschiedlichen Kohlenstoffarten im Hinblick der schematischen Struktur, des resultierenden Raman-Spektrums und der C-Ratenstabilität. Eigene Darstellung in Anlehnung der schematischen Struktur an Nishi ^[52] sowie Daniel und Besenhard ^[53]	151
4.77.	EDXS-Elementenverteilungsbilder des (a) künstlichen Graphits (b) natürlichen Graphits (c) Soft-Carbon (d) Hard-Carbon und (e) Graphens. Erklärung der Bilder von links nach rechts: 1. Analysebereich, 2. Kohlenstoffdetektion, 3. Sauerstoffdetektion, 4. Siliciumdetektion (Verunreinigung auf der Elektrode).	153
4.78.	TEM-Hellfeldaufnahmen (linkes 1. und 2. mittleres Bild) sowie Feinbereichselektronenbeugung (SAED) (3. rechtes Bild) des (a) künstlichen Graphits (b) natürlichen Graphits (c) Soft-Carbon (d) Hard-Carbon und (e) des Graphens.	155
4.79.	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des künstlichen Graphits. (a) TEM-Hellfeld (b-c) TEM-Dunkelfeld.	156
A.1.	Skizze eines Elektrodenwickels entnommen aus einer prismatischen LIB. (a) Elektrodenwickel im aufgewickelten Zustand. (b) Elektrodenwickelstück in einem ausgewickelten Zustand; der Stromsammelr ist dabei in der Mitte beidseitig mit Aktivmaterial beschichtet. (c) Elektrodenblatt aus dem die Knopfzell-Elektroden ausgestanzt wurden. Oben befindet sich der Stromableiter.	181
A.2.	Auftragung der spezifischen mittleren Kathodenkapazität in Abhängigkeit der Wickelposition. Die Elektroden wurden in einer definierten Entfernung vom Ableiter nach Abbildung A.1c ausgestanzt.	183
A.3.	Diffraktogramm der Lieferzustandskathode LZ3 (blau), mittels Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm (rot) und Differenzkurve (grau).	185
A.4.	Röntgendiffraktogramme der Kathoden LZ3 und KA1-3.	187
A.5.	REM-Oberflächenaufnahmen in 3.000-facher Vergrößerung der (a) kalendarisch gealterten Kathode KA4 und (b) KA5 und (c) KA6.	188
A.6.	Cyclovoltammogramme der Kathoden LE0,5 (a) und LE1,0 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.	191
A.7.	Auftragung der Gitterparameter a gegen den Kathoden-SoH für die zyklisierten Zellen LE0,2-LE1,5	191
A.8.	Cyclovoltammogramm als Formierungsprozess für Hard-Carbon und Graphen im Vergleich.	194
A.9.	Raman-Spektren von (a-c) synthetischem Graphit, (d-e) natürlichem Graphit, (f-h) Soft-Carbon, (i-j) Hard-Carbon und (k-l) Graphen.	196

Abkürzungsverzeichnis

BET	Stickstoffadsorptionsmessung
CC	Konstanter Strom (engl. <i>Constant Current</i>)
CHB	Phenylcyclohexan/Cyclohexylbenzen
CMC	Carboxymethylcellulose
Co	Cobalt
CTS	Zelltestsystem (engl. <i>Cell Test System</i>)
CV	Konstante Spannung (engl. <i>Constant Voltage</i>)
CV	Cyklovoltammetrie (engl. <i>Cyclovoltammetry</i>)
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DVA	Differentielle Spannungsanalyse
EC	Ethylcarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (engl. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
GITT	Galvanostatische Titrationsmessung (engl. <i>Galvanostatic Intermittent Titration Technique</i>)
HF	Fluorwasserstoff
ICP-OES	Optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KAP	Kapazitätsbestimmung
LCO	Lithium-Cobald-Oxid $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$
Li	Lithium
LIB	Lithium-Ionen-Batterie(n)
Li-Plating	metallische Lithiumabscheidung
LFP	Lithium-Eisenphosphat LiFePO_4
Mn	Mangan
Ni	Nickel
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
OCV	Ruhe ­ spannung (engl. <i>Open Circuit Voltage</i>)
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVdF	Polyvinylidenfluorid
Raman	Ramanspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. <i>Scanning Electron Microscope</i> , SEM)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. <i>Styrene Butadiene Rubber</i>)
SEI	Grenzflächenschicht (engl. <i>Solid Electrolyte Interface</i>)
SoC	Ladezustand (engl. <i>State of Charge</i>)
SoH	Alterungszustand (engl. <i>State of Health</i>)
SPI	Grenzflächenschicht der Kathode (engl. <i>Solid Permeable Interphase</i>)

Abkuerzungsverzeichnis

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray Diffraction</i>)

Symbolverzeichnis

$R_{Elektrolyt}$	Elektrolytwiderstand.
R_{Gesamt}	Gesamtwiderstand aller übrigen Komponenten.
$R_{Kontakt}$	Kontaktwiderstand.
a_{ox}/a_{red}	Aktivität der Redoxspezies.
A	Fläche der Elektrode.
α	Symmetriefaktor.
α_m	Platzbedarf eines Moleküls.
Δc_0	Änderung der Lithium-Konzentration im Material während des Redoxvorgangs.
C_{ela}	Entnommene Kapazität.
C_K	Kathodenkapazität.
C_{la}	Zugeführte Kapazität.
C_{LZ3}	Kapa. LZ3-Kathode.
C_{max}	Maximal entnehmbare Kapazität.
C_N	Nennkapazität.
D_0	Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen im Material.
ΔE_s	Spannungsdifferenz der Ruhespannung nach den Pulsen n und $n + 1$.
ΔE_t	Spannungssprung während eines Pulses.
E	Elektrodenpotential.
η	Überspannung.
η_{Ah}	Coulomb-Effizienz.
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung.
η_{Durch}	Durchtrittsüberspannung.
η_Ω	Ohmscher Widerstand.
E^\ominus	Standardpotential.
F	Faradaykonstante.
I	Strom.
i	Gesamtstromdichte.
i_0	Austauschstromdichte.
i_{Grenz}	Maximal möglicher Strom.
I_P	Peakstrom.
I_{Raman}	Intensität der Raman-Bande.
m_{El}	Dicke des Ableiters.
$LiNi_XMn_YCo_ZO_2$	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid.
m_{El}	Masse der Elektrode.
n	Stoffmenge des AM.
N_A	Avogadrozahl.
ν	Scangeschwindigkeit.
$\partial\alpha$	Änderung der Polarisierbarkeit.

Symbolverzeichnis

∂q	Änderung der Normalkoordinate.
Q_{AM}	Spez. Aktivität des AM.
R	Allgemeine Gaskonstante.
m_{El}	Radius der Elektrode.
ρ_{Ab}	Dichte des Ableiters.
S	Kontaktfl. Elektr. u. Elektrolyt.
$SoH(\text{Diff})$	SoH bezogen auf den Diffusionskoeffizienten.
T	Temperatur.
τ	Strompulsdauer.
V_{m}	mol. Elektr.volumen.
z	Ladungszahl.

1. Einleitung

Die Automobilindustrie befindet sich in einem tiefgreifenden Wandel: Knapper werdende fossile Kraftstoffe, eine sich weltweit verschärfende CO₂-Gesetzgebung und gleichzeitig ein steigendes Kundenbewusstsein für Nachhaltigkeit erfordern von der Automobilindustrie eine Erweiterung ihres Fahrzeug-Angebots um elektrifizierte Antriebskonzepte^[1]. Viele Automobilhersteller setzen dabei auf Hybrid- und Batteriefahrzeuge, die den Verbrennungsmotor durch ihren batterieelektrischen Antrieb teilweise oder vollständig ersetzen sollen. Dadurch rücken neue Technologien in den Fokus, die von der Automobilindustrie neue Kompetenzen erfordern. Vor allem die Batterieentwicklung ist ein Bereich, in dem die Automobilindustrie über kein umfangreiches Erfahrungswissen verfügt. Schon heute werden batterieelektrische Fahrzeuge angeboten. Die Batteriezellen werden dabei in aller Regel von Zuliefer-Firmen entwickelt und produziert. Das Beherrschen und Weiterentwickeln der Batterietechnologie kann künftig wettbewerbsentscheidend sein und zu einer neuen Schlüsselkompetenz für Automobilhersteller werden^[2].

Nach heutigem Stand der Technik liegt der Fokus auf dem Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) aufgrund ihrer, im Vergleich mit anderen Batterien, hohen Energiedichte und Lebensdauer. Die Gewährleistung einer hohen Lebensdauer als eine der zentralen Voraussetzungen für den Einsatz dieser Batterien in Fahrzeuganwendungen ist heutzutage allerdings noch mit den sehr hohen Kosten von LIB verbunden^[3]. Die Lebensdauer von LIB muss dabei in allen Betriebszuständen und unterschiedlichen Umweltbedingungen gewährleistet werden. Darüber hinaus haben die Bauform der Batterie, verwendete Komponenten und eingesetzte Zellchemie einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer. Eine detaillierte Kenntnis über Mechanismen, die die Zellalterung beeinflussen ist daher zwingend notwendig, um die bei verschiedenen Bedingungen auftretenden Alterungsmechanismen spezifisch für Batterietyp, Komponenten und Zellchemie zu identifizieren.

Heutige LIB für Fahrzeuganwendungen basieren auf graphitischen Anoden sowie Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC)-Kathodenmaterialien^[4]. Durch die Verwendung des Graphits als Anodenmaterial kann dank seines Potentials nahe dem des metallischen Lithiums eine hohe Leistungs- und Energiedichte sowie gleichzeitig eine hohe Zyklenlebensdauer beim Betrieb der Lithium-Ionen-Zelle erreicht werden. Die Energiedichte bzw. Energie einer Batterie ist dann besonders hoch, wenn Elektrodenmaterialien mit hoher Ladungsdichte bzw. Ladung miteinander kombiniert werden und die Zellspannung der Batterie groß ist^[5]. Um eine möglichst hohe Zellspannung zu erreichen, sollten Kathodenmaterialien mit einem hohen Potential

gegen Lithium mit Anodenmaterialien mit einem Potential nahe dem des Lithiums kombiniert werden^[6]. Aus diesem Grund kommt kathodenseitig häufig NMC als Aktivmaterial zum Einsatz. Diese Aktivmaterialien haben einen besonders hohen Beitrag zur Zellalterung und tragen damit im hohen Maße zur Lebensdauer von Batteriesystemen bei^[7].

1.1. Zielsetzung

Um Erkenntnisse über die Lebensdauer von LIB für automobiler Anwendungen zu erlangen, werden beschleunigte Alterungsuntersuchungen durchgeführt. Dazu werden LIB-Zellen im Batterieprüfstand unter besonders belastenden Betriebsbedingungen (z.B. hohe Ströme, tiefe Temperaturen) betrieben, sodass die Kapazität der Batteriezelle schnell abnimmt. Unterschieden wird dabei zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung. Im Gegensatz zu anderen Batterietypen altern LIB auch, wenn sie nur gelagert werden^[8]. Diese Art der Alterung wird als kalendarische Alterung bezeichnet. Die zyklische Alterung beschreibt hingegen die Kapazitätsabnahme von Batterien während des Betriebs^[9]. Die beschleunigten Alterungstests liefern heute anhand elektrischer Kenngrößen wie Kapazität oder Innenwiderstand Indikationen zum Alterungsverhalten der Batteriezellen im Auto. Allerdings lassen diese Kenngrößen nur bedingt Rückschlüsse auf die komplexen, chemischen Alterungsmechanismen zu. Meist können die an den verschiedenen Bestandteilen einer Batteriezelle ablaufenden Alterungsprozesse nicht voneinander separiert werden, zumal sich diese auch gegenseitig bedingen^[7]. Die vorliegende Arbeit knüpft an diesem Punkt an und versucht einen Beitrag zum Verständnis des komplexen Alterungsverhalten sowohl auf Seite der Anode als auch der Kathode zu liefern.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Untersuchung des Alterungsverhaltens der Anode als auch der Kathode einer automotiven LIB-Zelle. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse können zum Verständnis der Alterung einer LIB in ihrer Gesamtheit genutzt werden. Hierfür wurden zunächst beschleunigte Alterungstests an prismatischen automotiven Vollzellen durchgeführt. Das Elektrodenmaterial wurde anschließend aus der Batteriezelle (Vollzelle) entnommen und elektrochemischen Untersuchungen in Knopfzellen (als Halbzelle) als auch Post-Mortem-Analysen unterzogen. Für die Erkenntnisse über die Alterung der einzelnen rückgebauten automotiven Elektrodenmaterialien, ohne Einflussnahme der Gegenelektrode, wurden außerdem unbetriebene Kathoden (Lieferzustandskathoden) aus automotiven Vollzellen und auch Lieferzustandsanoden unter verschiedenen Bedingungen zyklisiert. Des Weiteren wurden unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien mit Aktivmaterialien von natürlichem und künstlichem Graphit, Soft- und Hard-Carbon sowie Graphen in Knopfzellen verbaut, auf ihr Alterungsverhalten getestet. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Auswirkungen der Aktivmaterialwahl in der Anode auf die Gesamtalterung der Batterie.

Zu den verwendeten elektrochemischen Untersuchungsmethoden dieser Arbeit zählen:

- Kapazitätstest
- Cyclovoltammetrie (CV)
- C-Ratentest
- Differentielle Spannungsanalysen (DVA)
- Außenstromlose Potentialrelaxationen (OCV)
- Galvanostatische intermetrierende Titrationstechnik (GITT)

Zu den spektroskopischen Analysemethoden dieser Arbeit, die das Erkennen von Materialveränderungen durch Alterung ermöglichen und zum Verständnis der Schädigungsmechanismen führen, gehören:

- Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX)
- Röntgendiffraktometrie (XRD)
- Ramanspektroskopie (Raman)
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
- Stickstoffadsorptionsmessung (BET)
- Optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

1.2. Gliederung

Kapitel 2 führt in die theoretischen Grundlagen der LIB ein und stellt die Funktionsweise, den Aufbau und die Chemie von LIB dar. Des Weiteren werden die aus der Literatur bekannten Alterungsmechanismen auf der Anode und der Kathode erläutert. Im Kapitel 3 wird die Vorgehensweise zur Identifikation der verschiedenen Alterungseffekte, die an den Elektroden einer LIB auftreten können, erläutert. Zunächst wird dazu der allgemeine Ablauf der Untersuchungen dargestellt sowie die verwendeten Materialien und Analysemethoden vorgestellt. Das Kapitel 4 stellt die Ergebnisse der Alterungsuntersuchungen dar. Dabei erfolgt nach jedem Teilergebnisabschnitt eine Zusammenfassung der dargestellten Ergebnisse und eine Diskussion. Im Kapitel 5 werden die Untersuchungsergebnisse zusammengefasst und in ihrer Gesamtheit diskutiert. Mit einem Ausblick, der weitere Untersuchungen und Fragestellungen aufzeigt, wird die Arbeit abgeschlossen.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Funktionsweise, den Aufbau und die Chemie von LIB gegeben. Darauf aufbauend wird die Alterung von LIB beschrieben und deren Ursachen erläutert (Abschnitt 2.2). Dabei wird insbesondere auf die Identifizierung der Alterungseffekte der Anode sowie der Kathode eingegangen.

2.1. Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batteriezellen

Eine LIB (beziehungsweise ein Lithium-Ionen-Akkumulator oder auch sekundäre LIB-Zelle) ist eine elektrochemische Spannungsquelle, die chemische Energie speichert und elektrische Energie liefert. Bei diesem geschlossenen System, in dem Anode und Kathode die Aktivmassen darstellen, wird die Kapazität der Zelle über Redoxvorgänge beim Laden und Entladen der Zelle bereitgestellt. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer LIB-Zelle.

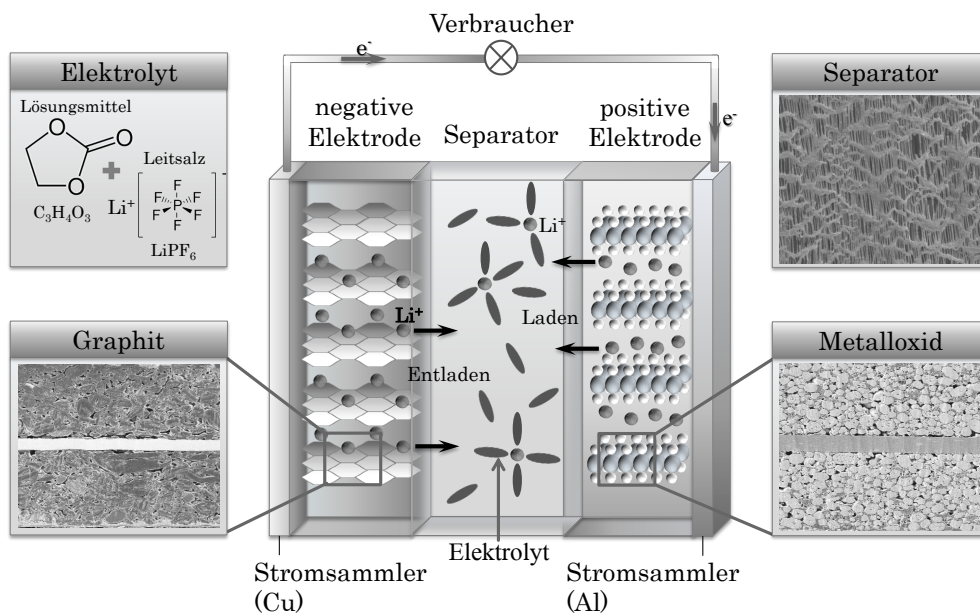
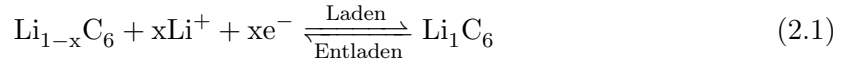


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau einer LIB-Zelle mit Darstellung von elektromikroskopischen Querschnittsaufnahmen einer Graphitanode, eines Separators und einer MO_2 -Kathode sowie Strukturformel der Elektrolytkomponente Ethylencarbonat. Eigene Darstellung in Anlehnung an Dunn, Kamath und Tarascon^[10].

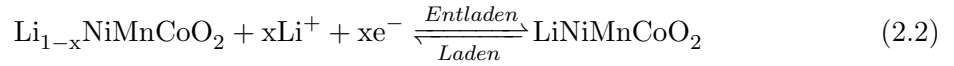
2. Theoretische Grundlagen

LIB bestehen aus zwei Halbzellen, die durch einen Separator elektrisch voneinander getrennt sind^[5]. Jede Halbzelle besteht wiederum aus einer Elektrode, die sich in einem ionisch leitenden Elektrolyt befindet. Die negative Elektrode wird als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet. Der Separator stellt zwischen den beiden Halbzellen eine elektrische Isolation dar, um interne Kurzschlüsse zu vermeiden und gleichzeitig den Durchtritt von Ionen zu ermöglichen^[5,6].

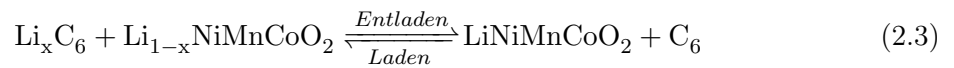
Die Reduktion bzw. Oxidation erfolgt an den Elektroden selbst und nicht an der mobilen Spezies, den Lithium (Li)-Ionen. Beim Laden einer LIB wandern die Li-Ionen über den Elektrolyten durch den Separator auf die Anode und werden dort zwischen die Graphitlagen der Anode eingelagert^[11]. Dieser Prozess des Einlagerns eines Li-Ions in die Graphitschicht wird als Interkalation bezeichnet. Maximal kann dabei ein Li-Ion pro C_6 Formeleinheit eingelagert werden (vgl. Gleichung 2.1). Auf die Beschreibung der Anodenaktivmaterialien sowie deren Interkalationschemie wird im Abschnitt 2.2 detailliert eingegangen.



Beim Entladen der LIB werden die Li-Ionen aus dem Graphit extrahiert und wandern durch den Separator zur Kathode und werden dort in das Gitter des Aktivmaterials eingelagert. Die im Aktivmaterial enthaltenen Übergangsmetallkationen werden in diesem Schritt durch die durch den äußeren Stromkreis transportierten Elektronen reduziert. Gleichung 2.2 beschreibt diesen Prozess am Beispiel einer Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC)-Kathode als Aktivmaterial^[6,12]:



Die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen (vgl. Gleichung 2.3) müssen elektrochemisch und chemisch reversibel sein, um einen langen Erhalt der Batteriekapazität zu garantieren.



Die Stromableiter (Stromsammler), sogenannte Kollektoren, sammeln die an der Anode erzeugten Elektronen und speisen diese in den äußeren Stromkreis ein bzw. führen die durch den äußeren Stromkreis gewanderten Elektronen auf die Seite der Kathode. Aus Gründen der Beständigkeit kommt kathodenseitig Aluminium und anodenseitig Kupfer zum Einsatz^[6]. Dabei werden häufig 10 μm dünne Metallfolien eingesetzt, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen und unter den vorliegenden Bedingungen (bis zu 5 V gegen Lithium an der Kathode) stabil sind^[13,14].

Nach heutigem Stand der Technik werden für die automobile Anwendung hauptsächlich graphitbasierte Anoden eingesetzt, deren Standardpotential nahe dem des metallischen Li-

thiums liegt. Die Reduktion von Lithium hat dabei mit $E_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}^\ominus = -3,0401 \text{ V}$ das höchste negative elektrochemische Standardpotential in der elektrochemischen Spannungsreihe, was es für Batterieanwendungen ideal macht^[15,16]. Mit einer geringen Dichte von $0,53 \text{ g cm}^{-3}$ ^[6,15] ergibt sich eine hohe Energiedichte der LIB.

Auf Seiten der Kathode werden schichtartige Lithiumübergangsmetalloxide der Zusammensetzung $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ eingesetzt. Bei gleichem Verhältnis von Nickel (Ni), Cobalt (Co) und Mangan (Mn) ergibt sich ein Zellpotential von $E_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}^\ominus = 4,0 \text{ V}$. Diese Potentialdifferenz im vollgeladenen Zustand erfordert den Einsatz eines organischen Elektrolyten, der im Kontakt mit der Anode eine stabile Deckschicht, die s.g. *solid electrolyte interface* Grenzflächenschicht (SEI), ausbildet^[17–20]. Aus diesem Grund werden in der Regel verschiedene organische Carbonate, wie z.B. Ethylcarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) als Elektrolyt verwendet^[20]. Die Li-Ionen-Leitfähigkeit des Elektrolyts wird durch die Art des Leitsalzes beeinflusst. Gebräuchliche Leitsalze sind Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4) und Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF_6), von denen LiPF_6 am häufigsten verwendet wird^[6]. Neben den Lösemitteln und dem Leitsalz kann der Elektrolyt auch Additive enthalten, die eingesetzt werden, um die ionische Leitfähigkeit, die Stabilität des Elektrolyts sowie speziell die Eigenschaften von Deckschichten und des SEI-Films zu verbessern. Die Substanzen Phenylcyclohexan/Cyclohexylbenzen (CHB) ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}$) und Bipyridin werden dem Elektrolyt zugesetzt, um die Zelle durch die Ausbildung einer isolierenden Schicht auf der Kathode vor Überladung zu schützen. Im Falle von Bipyridin setzt ab einer Spannung von ungefähr $4,5 \text{ V}$ eine Polymerisations- bzw. Zersetzungsreaktion ein^[21]. Der dadurch gebildete Kathodenfilm ist undurchlässig für Li-Ionen und elektrisch isolierend, sodass die Zelle irreversibel deaktiviert wird^[22]. Vergleichbare Vorgänge laufen bei der Deaktivierung der Zelle durch CHB ab^[23].

Die zur Herstellung von Separatoren am häufigsten verwendeten Materialien sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP)^[6,22]. Beide Materialien zeichnen sich durch eine hohe mechanische und chemische Stabilität aus. So sind PE und PP sowohl bei den an den Elektroden anliegenden elektrochemischen Potentialen als auch gegenüber den im Elektrolyt enthaltenen organischen Lösemitteln stabil^[6]. Beide Materialien werden außerdem in Form dünner Folien verwendet, zum einen um einen ausreichend großen Strom der Li-Ionen durch den Separator zu ermöglichen, zum anderen um den Massenanteil des Separators an der Gesamtzellmasse möglichst gering zu halten^[6,22,24]. Die Diffusion der Li-Ionen durch den Separator erfolgt durch die Poren kleiner als $1 \mu\text{m}$, die mit Elektrolyt gefüllt sind^[22]. Der Separator ist ein wichtiges Sicherheitselement der LIB. Steigt die Temperatur innerhalb der Zelle an, verschmelzen die Poren des Separators, wodurch es zu einem starken Anstieg des Zellinnenwiderstandes und damit zum Erliegen der elektrochemischen Reaktionen kommt. Dieser Prozess ist irreversibel und findet in Abhängigkeit des verwendeten Materials bei Temperaturen um 130°C (PE) bzw. 160°C (PP) statt^[6].

Um eine bessere mechanische Stabilität der Elektrode zu erreichen und die Haftung des Aktivmaterials am Stromsammler zu garantieren, werden dem Aktivmaterial Binder zugesetzt. Das Bindermaterial sollte sich dabei nicht im Elektrolyt lösen, schwer oxidierbar (besonders an der Kathode) und stabil gegenüber den anliegenden elektrochemischen Potentialen sein^[22,25]. Der Binder sollte zusammen mit den weiteren Elektrodenmaterialien eine homogene Masse ergeben sowie ausreichend flexibel sein. So kann der Kontakt zu den Aktivmaterialpartikeln auch bei Volumen- und Temperaturänderungen gewährleistet werden. Um außerdem einen hohen Aktivmaterialanteil der Elektrode zu ermöglichen, sollte der Binder zusätzlich über gute Adhäsionseigenschaften bei geringer Masse und geringem Volumen verfügen^[25]. Gegenwärtig gehören Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVdF), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Carboxymethylcellulose (CMC) und Polytetrafluorethylen (PTFE) zu den Hauptbestandteilen der Binder^[22].

2.1.1. Kenngrößen

Für den Vergleich verschiedener LIB werden unterschiedliche physikalische und technische Kenngrößen von Batterien herangezogen, die im Folgenden vorgestellt werden.

Elektrodenpotential Als Elektrodenpotential wird das elektrische Potential bezeichnet, das sich an dem Phasenübergang zwischen einer Elektrode und dem umgebenden Elektrolyten ausbildet. Gemessen werden kann das jeweilige Potential (in der Regel) gegen eine Referenzelektrode. Das Elektrodenpotential, auch Halbzellenpotential genannt, entspricht dem elektrochemischen Standardpotential, sofern die Edukte und Produkte einer Elektrodenreaktion in ihren Standardzuständen vorliegen. Aus der Differenz des Anoden- und Kathodenstandardpotentials ergibt sich die theoretische Zellspannung einer Batteriezelle^[6].

Ruhe-spannung Die thermodynamische Gleichgewichtsspannung von Batteriezellen wird durch ihre Zellchemie vorgegeben und ergibt sich aus der freien Enthalpiedifferenz der Elektrodenmaterialien. Als offene Klemmspannung oder auch als Ruhe-spannung (OCV) (engl. *open circuit voltage*) wird dabei die Spannung bezeichnet, welche die Batteriezelle im Ruhezustand ohne Stromfluss (d.h. $I=0$) aufweist^[26]. Bei einer solchen stromlosen Messung entspricht das Elektrodenpotential dem Gleichgewichtspotential. Dieses Potential ist dabei unter anderem von der Temperatur und der Konzentration der bei der Reaktion beteiligten Ionen oder Moleküle abhängig.

Entladekapazität Die Ladungsmenge, die unter galvanostatischen Bedingungen bei einem definierten Strom (C-Rate) zwischen zwei definierten Spannungsgrenzen, der Lade- und der Entladeschlussspannung, entnommen werden kann, wird als Entladekapazität bezeichnet. Erfolgt die Entladung der Batteriezelle bei spezifisch definierten Bedingungen, wird die

Ladungsmenge als Nennkapazität bezeichnet. Die tatsächlich entnehmbare Kapazität ist jedoch unter anderem von der Temperatur, dem Entladestrom, der Zellhistorie sowie dem Batteriealter abhängig und entspricht somit in realen Versuchen nicht der Nennkapazität^[6].

C-Rate Für die Vergleichbarkeit der Strombelastungen bei verschiedenen Zelltypen werden Lade- und Entladeströme auf die Nennkapazität der Batteriezelle normiert^[6,27]. Die C-Rate entspricht dabei dem Kehrwert der Zeit, die benötigt wird, um eine vollständig geladene Batterie mit dem angegebenen Strom zu entladen^[27]. Wird eine Zelle mit einer Nennkapazität C_N von 10 Ah mit einem Strom von 5 A geladen, ergibt sich eine C-Rate von 0,5 C ($C=A/Ah$ - nicht zu verwechseln mit der Einheit C für Coulomb):

$$\text{C-Rate} = \frac{I_{\text{Lade}}}{C_N} = \frac{5 \text{ A}}{10 \text{ Ah}} = 0,5 \text{ h}^{-1} \hat{=} 0,5 \text{ C} \quad (2.4)$$

Bei einer C-Rate von 0,5 C wird die Zelle somit theoretisch in zwei Stunden vollständig geladen bzw. entladen.

Ladezustand Der Quotient aus der aktuell entnehmbaren Ladungsmenge und der gesamten Ladungsmenge, die bei gegebener Temperatur und C-Rate aus der vollgeladenen Zelle entnehmbar wäre, entspricht dem Ladezustand, der auch als SoC (engl. *State of Charge*) bezeichnet wird. Der SoC wird in % angegeben.

Alterungszustand Der Alterungszustand einer Zelle, auch als SoH (engl. *State of Health*) bezeichnet, ist definiert als Quotient der Nennkapazität C_N unter "Nenn"-Bedingungen und der maximal entnehmbaren Kapazität C_{max} und beschreibt den irreversiblen Kapazitätsverlust bzw. die Alterung einer Zelle:

$$\text{SoH}[\%] = \frac{C_N}{C_{\text{max}}} * 100 \quad (2.5)$$

Coulomb-Effizienz Die Coulomb-Effizienz η_{Ah} beschreibt die Batteriezelleffizienz, mit der zuvor aufgenommene Ladungen wieder abgegeben werden können. Die Coulomb-Effizienz wird definiert als Quotient der entnommenen Kapazität C_{ela} und der zugeführten Kapazität C_{la} nach Gleichung 2.6.

$$\eta_{Ah} = \frac{C_{\text{ela}}}{C_{\text{la}}} \quad (2.6)$$

2.1.2. Kinetik und Thermodynamik

Die allgemeine Nernst-Gleichung 2.7 beschreibt die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials E von der Ionenaktivität der Oxidations- bzw. Reduktionsspezies. Dabei entspricht das Elektrodenpotential der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt.

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.7)$$

E	Elektrodenpotential
E^\ominus	Standardpotential
R	Allgemeine Gaskonstante
z	Ladungszahl
F	Faradaykonstante
a_{ox}/a_{red}	Aktivität der Redoxspezies

Da das Elektrolytpotential nicht experimentell bestimmt werden kann, wird in wässrigen Systemen meist die Normalwasserstoffelektrode als Bezugspunkt gewählt. Für die Elektroden in Lithium-Ionen-Zellen wird dagegen aus praktischen Gründen das Potential der Lithium-elektrode (Li/Li^+) verwendet. Die obige Nernst-Gleichung kann allerdings nicht einfach auf Interkalationsmaterialien in LIB angewendet werden und muss durch weitere Korrekturterme angepasst werden^[28]. Im realen Verhalten der Batterie wird deshalb eine Abweichung von dem nach Nernst berechneten Potential festgestellt. Die Abweichung weist dabei eine Abhängigkeit von der Stromdichte i , dem Verhältnis von Stromstärke zur Fläche innerhalb derer der elektrische Strom durchtritt, auf und wird Überspannung η oder Polarisierung genannt und ist nach Gleichung 2.8 definiert:

$$\eta(i) = E - E^\ominus \quad (2.8)$$

η	Überspannung
E	Elektrodenpotential
E^\ominus	Standardpotential

Der Grund für die Überspannung liegt in dem Betrieb einer LIB, der einen dynamischen Ungleichgewichtsprozess darstellt. Demzufolge müssen zusätzlich zur thermodynamischen Betrachtung die Zeitkonstanten der an der Reaktion beteiligten Prozesse betrachtet werden. Hierbei sind die drei sich hauptsächlich zur Überspannung summierenden Prozesse:

Ohm'sche Überspannung η_Ω

Durchtrittsüberspannung η_{Durch} (typische Zeitkonstante 0,1-1 ms)

Diffusionsüberspannung η_{Diff} (typische Zeitkonstante 1-10 s)

Aufgrund der Tatsache, dass die Stromstärke mit der Einheit Ladung pro Zeit die Rolle einer vorgegebenen Reaktionsrate hat, lassen die typischen Zeitkonstanten ableiten, dass die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte bei kleinen Strömen von dem Durchtrittswiderstand und bei hohen Strömen vom Diffusionswiderstand dominiert wird.

Ohm'sche Überspannung

Der Verlust durch den ohmschen Widerstand setzt sich aus dem Elektrolytwiderstand $R_{Elektrolyt}$ und der Kontaktierung zwischen Aktivmaterial und Stromableiter $R_{Kontakt}$ zusammen. Außerdem gehen die Leitfähigkeit der Aktivmaterialpartikel, deren Kontaktierung untereinander bzw. der Kontaktwiderstand mit der Ableiterfolie (Elektrodenwiderstand) sowie der ohmsche Widerstand der Verschleißung der Ableiterfolie R_{Gesamt} mit dem Terminal mit in den ohmschen Innenwiderstand ein.

$$\eta_{\Omega} = iR_{Elektrolyt} + iR_{Kontakt} + iR_{Gesamt} \quad (2.9)$$

Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung ist auf die kinetische Hemmung an der Phasengrenzfläche zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten zurückzuführen. Im Allgemeinen hängt die Durchtrittsgeschwindigkeit sowohl von der Art der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, von den Verhältnissen im Elektrolyten als auch von den Elektrodeneseigenschaften ab^[29,30]. Der Zusammenhang zwischen der Stromstärke und der Aktivierungsüberspannung wird durch die Anwendung der Nernst-Gleichung sowie der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten einem Arrhenius-Gesetz folgen, durch die Butler-Volmer-Gleichung¹ (2.10) beschrieben. Der Transferkoeffizient α steht hierbei für die Symmetrie der Änderung der freien Aktivierungsenergie der Prozesse und damit für die Abhängigkeit der Hin- und Rückreaktion vom Überpotential. Bei einem Symmetriefaktor von $\alpha=1/2$ reagieren der kathodische und der anodische Strom symmetrisch auf eine Änderung des Potentials.

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{Durch}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_{Durch}} \right] \quad (2.10)$$

i	Gesamtstromdichte
i_0	Austauschstromdichte
α	Symmetriefaktor
F	Faradaykonstante
z	Ladungszahl
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
η_{Durch}	Durchtrittsüberspannung

Die Austauschstromdichte i_0 ist eine Größe, um die Polarisierbarkeit einer Elektrode beurteilen zu können, da diese ein Maß für die Reversibilität der Elektrodenreaktion darstellt. Je höher die Austauschstromdichte, desto geringer ist die Polarisierbarkeit der Elektrode.

¹Eine detaillierte Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung kann in Standardwerken der Elektrochemie gefunden werden, z.B.: Bard und Faulkner^[31]

2. Theoretische Grundlagen

Die Austauschstromdichte kann dabei mittels der Auftragung der Tafel-Gleichung (2.11) bestimmt werden, die aus der Butler-Volmer-Gleichung für große Überspannungen folgt.

$$\ln |i| = \ln i_0 + \frac{\alpha z F}{RT} \eta_{Durch} \quad (2.11)$$

i	Gesamtstromdichte
i_0	Austauschstromdichte
α	Symmetriefaktor
F	Faradaykonstante
z	Ladungszahl
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
η_{Durch}	Durchtrittsüberspannung

Diffusionsüberspannung

Für die Anwendung der Butler-Volmer-Gleichung (2.10) wird angenommen, dass die Konzentrationen der Edukte/Produkte an der Elektrodenoberfläche gleich der Konzentration im Elektrolyten entsprechen. Weichen diese Bedingungen ab, tritt zusätzlich eine Diffusionsüberspannung auf. Zusätzlich zur Diffusion im Elektrolyt, muss im Falle einer LIB die Festkörperdiffusion im Elektrodenaktivmaterial berücksichtigt werden. Hieraus folgt, dass geringe Ionenkonzentrationen an der Elektrodengrenzfläche (oder hohe Stromdichten) zu einer Diffusionsüberspannung führen. Die bestimmende Größe des Diffusionswiderstands ist das Verhältnis des angelegten Stroms zum maximal möglichen Strom i_{Grenz} . Die Diffusionsüberspannung kann nach Gleichung (2.12) beschrieben werden.

$$\eta_{Diff} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{Grenz}} \right) \quad (2.12)$$

i	Gesamtstromdichte
i_{Grenz}	Maximal möglicher Strom
F	Faradaykonstante
z	Ladungszahl
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird bei Batterien analog zur Angabe der Stromdichte pro Fläche die Stromstärke in Abhängigkeit der Batteriekapazität (C-Rate) angegeben.

2.1.3. Bauformen

Neben der Zellchemie, die durch die verwendeten Aktivmaterialien (vgl. Abschnitt 2.2) bestimmt wird, haben auch die Elektrodenherstellung und das Zelldesign, d.h. insbesondere die Anordnung und Kontaktierung der Elektroden, großen Einfluss auf das Batteriezellverhalten. Im Unterkapitel 3.5 wird daher auf die Parameter bei der Anodenpräparation näher eingegangen.

In Hinsicht auf das Zelldesign wird in erster Linie zwischen Pouchzellen sowie zylindrischen und prismatischen Zellen unterschieden.

Als Pouchzellen werden dabei Batteriezellen bezeichnet, die eine weiche und flexible Außenhülle besitzen, in der die Elektroden-Separator-Stapel eingeschweißt sind. Für die technische Anwendung sind ihr geringer Bauraum, geringes Gewicht und Herstellkosten bedeutend^[32]. Zylindrische Zellen zeichnet sich durch eine einfache Herstellung und eine hohe gravimetrische Energiedichte aus. Die Elektroden- und Separatorlagen werden auf einen runden oder elliptischen Kern aufgewickelt. Ein Nachteil stellt hierbei der Wickel dar, der durch die zyklische Volumenausdehnung beim Laden und Entladen zur Deformation neigt^[33]. Hierdurch kann die Zellalterung beeinflusst werden, da es zu ungleichmäßigen Abständen zwischen den Elektrodenlagen kommen kann^[33]. Gewickelte Elektrodenanordnungen sind dennoch in der kommerziellen Anwendung weit verbreitet. Die Wickeldeformation wird hierbei durch ein optimiertes Gehäusedesign^[34–36] oder durch die Pufferwirkung poröser Separatorbeschichtungen vermieden^[33].

Bei prismatischen Zellen befinden sich die Elektroden entweder in gewickelter oder gestapelter Form in einem prismatischen Gehäuse. Dabei werden an dessen Oberfläche die Zellpole angebracht. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich prismatische automobiler Batteriezellen verwendet, aus deren Elektrodenmaterial Knopfzellen gebaut wurden.

2.2. Aktivmaterialien

Da sich die Zellspannung aus den elektrochemischen Potentialen der beiden Elektroden-Aktivmaterialien ergibt, hängt diese hauptsächlich von den verwendeten Materialien ab. Ein Überblick über die gebräuchliche Anoden- und Kathodenmaterialien, sowie deren elektrochemische Potentiale und Kapazitäten ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

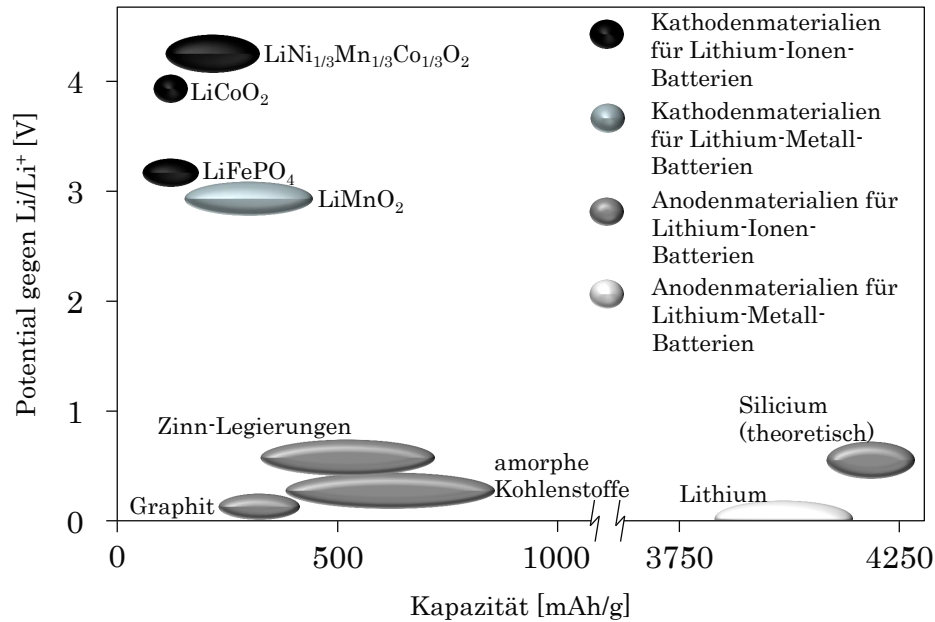


Abbildung 2.2.: Die Enladepotentiale gegen Lithium sowie durchschnittliche spezifische Kapazitäten gebräuchlicher Anoden- und Kathodenaktivmaterialien. Eigene Darstellung in Anlehnung an^[37].

Auf der Seite der Kathode werden in LIB Aktivmaterialien verwendet, die Lithium höchst reversibel ein- und auslagern können, über ein möglichst hohes elektrochemisches Potential gegen Lithium sowie über eine hohe Energiedichte verfügen^[22].

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften und die Struktur einiger Kathoden- und Anodenaktivmaterialien näher beschrieben. Dabei werden die Anodenaktivmaterialien intensiver beleuchtet, da unterschiedliche Kohlenstoffanoden für die anschließende Ergebnisdiskussion der vorliegenden Arbeit relevant sind.

2.2.1. Kathode

Das höchste Enladepotential (gegen Lithium) der in Abbildung 2.2 gezeigten Kathodenmaterialien besitzt Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (Li-NMC). Die theoretische spezifische Kapazität von NMC beträgt dabei 280 mAh g^{-1} ^[4]. Lithium-Eisenphosphat LiFePO_4 (LFP) gehört neben NMC und Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) zu den am häufigsten verwendeten Kathodenmaterialien, insbesondere wegen des günstigen Preises und der Umweltfreundlichkeit^[38].

Die Tabelle 2.1 enthält eine Übersicht der Eigenschaften unterschiedlicher Kathodenaktivmaterialien.

Tabelle 2.1.: Übersicht der Eigenschaften der Kathodenaktivmaterialien NMC, LFP und LMO.

		NMC $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}$	LFP LiFePO_4	LMO LiMn_2O_4
Spannung vs. Li/Li^{+} ^[39]	[V]	3,85	3,40	4,05
theor. Kapazität ^[39,40]	$[\text{mAh g}^{-1}]$	280	170	148
praktische Kapazität ^[39,40]	$[\text{mAh g}^{-1}]$	153-200	160-165	110-120
Energiedichte ^[39]	$[\text{Wh kg}^{-1}]$	588	549	480
Li-Diffusionskoeff. ^[41]	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{-14} - 10^{-15}$	$10^{-9} - 10^{-11}$
Struktur ^[42]		Schicht	Olivin	Spinell
Raumgruppe ^[43–47]		$R\bar{3}m$	$Pbnm$	$Fd\bar{3}m$
Diffusionspfad		2D	1D	3D
elektrische Leitfähigkeit	$[\text{Scm}^{-1}]$	10^{-7}	10^{-9}	10^{-6}
thermische Stabilität	$[\text{°C}]$	230	320	255

Werden die Parameter Kapazität, Energiedichte, Diffusionskoeffizienten, Struktur, elektrische Leitfähigkeit und thermische Stabilität der drei Kathodenmaterialien (LFP, LMO und NMC) verglichen, so kann festgestellt werden, dass keines der Materialien in allen aufgeführten Kategorien die besten Werte aufweist. Jedoch ist jeder Parameter für die Verwendbarkeit des Materials in LIB von Relevanz. Aus diesem Grund werden teilweise Mischungen aus zwei oder mehreren Materialien, sogenannte *Blends*, verwendet. Die Kombination der jeweiligen Materialien erfolgt dabei anwendungsbezogen. So kann einerseits durch die Kombination zum Beispiel von LFP und NMC eine Elektrode für die Batterie eines Elektroautos hergestellt werden, welche die hohe Kapazität des NMC mit der hohen Belastbarkeit und der höheren thermischen Stabilität des LFP's kombiniert. Andererseits kann zum Beispiel eine Volumenzunahme des Materials der elektronegativen Elektrode durch eine Volumenabnahme auf der Kathodenseite auf Zellniveau ausgeglichen werden. Hierbei wird die Volumenabnahme des Kathodenmaterials durch die Kombination mehrerer Aktivmaterialien auf die Volumenzunahme der Anode abgestimmt^[39]. Für eine gute Batterie ist also die Kombination der Elektroden und Materialien entscheidend.

Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid

Um die hohe Kapazität von LiNiO_2 , die thermische Stabilität von LiMnO_2 und die guten elektrochemischen Eigenschaften von LiCoO_2 zu kombinieren, wurden Ni-Mn-Co-Dreikomponentensysteme entwickelt^[22]. Über das Verhältnis der drei Übergangsmetalle können die Eigenschaften des *Blends* beeinflusst werden^[48]. NMC111 ($\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) ist eines der am meisten verwendeten Kathodenmaterialien dieser Gruppe^[42]. Hierbei besitzen die Übergangsmetallkationen die Oxidationsstufen +2 (Nickel), +3 (Cobalt) und +4 (Mangan)^[22,42].

Während der Li-Extraktion aus der Kathode erfolgt eine Oxidation der Nickel-Ionen. Die Cobalt-Ionen werden erst am Ende des Ladevorgangs der Zelle bei sehr hohen Spannungen oxidiert. NMC liegt ebenso wie LCO in der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur vor (vgl. Abbildung 2.3)^[22,48–50]. Die Li- und die Übergangsmetall-Ionen befinden sich in den Oktaederlücken der von den Oxid-Ionen gebildeten hcp (engl. *hexagonal closest pack*)^[22]. Durch eine regelmäßige Besetzung der Oktaederlücken mit Li- und Übergangsmetall-Ionen entsteht eine Schichtstruktur, wie sie in Abbildung 2.3 gezeigt ist.

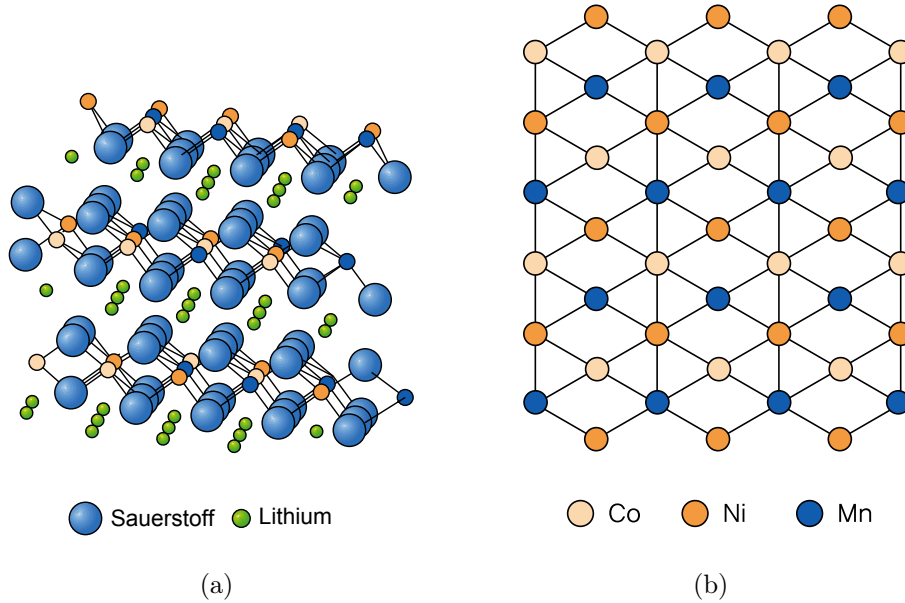


Abbildung 2.3.: (a) Kristallstruktur von NMC111 entlang der b -Achse. Es bildet sich eine Schichtfolge $-\text{Li}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ ($\text{M}=\text{Übergangsmetall}$) aus. (b) Regelmäßige Anordnung der Cobalt-, Nickel- und Mangan-Ionen innerhalb einer Übergangsmetallschicht. Aus^[22].

Es wechseln sich Schichten aus kantenverknüpften LiO_6 - und MO_6 -Oktaedern ab, die gegeneinander versetzt und über Kanten miteinander verknüpft sind^[42]. Die Struktur ermöglicht eine zweidimensionale Diffusion von Li-Ionen zwischen den MO_6 -Oktaeder-Schichten. Die Einlagerung von Li-Ionen in NMC geht mit einer geringen Änderung der Gitterparameter und des Zellvolumens einher. Der Wert für den Gitterparameter a sinkt mit steigender Li-Konzentration in NMC. Der Wert für den Gitterparameter c steigt hingegen mit steigender Li-Konzentration an^[51]. Die Li-Ionen werden beim Ladevorgang der Zelle nicht vollständig aus der NMC-Struktur extrahiert, sondern nur bis maximal $x=0,8$ um die strukturelle Stabilität von $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ zu garantieren^[22,42]. Auch bei NMC kann eine Überladung der Zelle zu einer Sauerstofffreisetzung und einer Aufheizung des Materials führen. Die thermische Stabilität von NMC steigt mit dem Mangananteil, da die Mangan-Ionen in der energetisch günstigen Oxidationsstufe $+4$ vorliegen^[48] und somit unreaktiv sind. Durch hohe Mangankonzentrationen wird eine Strukturstabilisierung erreicht, die zu einer verbesserten

Zyklenstabilität führt^[42,48]. Durch hohe Mangan- und Cobaltgehalte sinkt jedoch die nutzbare Kapazität des NMCs^[48].

Heutzutage wird NMC meist über das Verfahren der Copräzipitation hergestellt^[48–50]. Wasserlösliche Salze der Übergangsmetalle werden gelöst, als Hydroxide ausgefällt, mit einem Lithiumsalz vermischt und anschließend calciniert^[50]. Der Prozess des Calcinierens bezeichnet das Erhitzen von festen Stoffen mit dem Ziel, diesen zu zersetzen.

2.2.2. Anode

Nach heutigem Stand der Technik werden in LIB verschiedene Arten von graphitischen Kohlenstoffmaterialien verwendet, die sich vor allem in der Art der Herstellung, der Kristallinität, der Partikelgröße und der Porosität unterscheiden^[22]. Differenziert wird dabei zwischen amorphen Kohlenstoffen, Naturgraphit und synthetischem Graphit. Zusätzlich wird bei amorphen Kohlenstoffmaterialien zwischen graphitisierbaren und nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen unterschieden. Ein schematischer Aufbau der unterschiedlichen Kohlenstoffarten ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

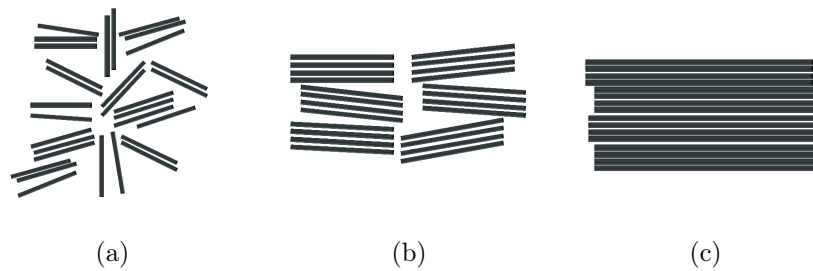


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau von (a) Hard-Carbon (ungeordnete Kohlenstoffstruktur, nicht-graphitisierbar) (b) Soft-Carbon (ungeordnete Kohlenstoffstruktur, graphitisierbar) und (c) Graphit. Eigene Darstellung in Anlehnung an Nishi^[52] sowie Daniel und Besenhard^[53].

Nicht graphitisierbare Kohlenstoffmaterialien werden als „Hard Carbon“ bezeichnet. Im Falle des Vorliegens einer amorphen Struktur, die mittels Temperierung bei Temperaturen zwischen 1500 °C und 3000 °C in eine graphitische Struktur umgewandelt werden kann, wird von „Soft Carbon“ gesprochen. Natürliche Graphite grenzen sich vor allem in ihrer Kristallitgröße ab. In LIB werden vor allem makrokristalline, meist plättchen- oder faserartige Graphite verwendet^[22,54]. Durch die unregelmäßige Form der Graphitpartikel und deren große Oberfläche kann es besonders bei der direkten Verwendung natürlicher Graphite als Elektrodenmaterial zu verstärkter Elektrolytzersetzung kommen^[22]. Durch Verarbeitung können jedoch gleichmäßig geformte Partikel mit einer engen Größenverteilung erhalten werden, wodurch die Elektrolytzersetzung an den Partikelkanten deutlich reduziert werden kann^[54,55]. Neben natürlichen Graphiten werden auch künstliche Graphite als Anodenmaterial in LIB

eingesetzt. Diese werden meist durch thermische Zersetzung verschiedener kohlenstoffhaltiger Verbindungen gewonnen^[22,56,57]. Die Form, die Struktur und die Eigenschaften des künstlichen Graphits können durch die Wahl der Vorläuferverbindung sowie die Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Einer der am häufigsten verwendeten Graphite, MCBM (*meso phase carbon micro beads*), wird beispielsweise durch Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Teeren oder Erdöl bei 400 °C hergestellt^[22]. Durch Synthese bzw. Nachbehandlung bei höherer Temperatur kann der Graphitisierungsgrad dieser Partikel erhöht und damit deren Kapazität soweit gesteigert werden, dass sie die Kapazität von natürlichem Graphit sogar übersteigt^[58].

Graphit

Graphit besteht aus einem zweidimensionalen hexagonalen Kohlenstoffatomnetzwerk, das untereinander von den durch Interaktion der π -Elektronen hervorgerufenen Van-der-Waals-Kräften zusammengehalten wird und durch einen Schichtaufbau gekennzeichnet ist. Eine einzelne Monolage dieses Kohlenstoffnetzwerks, wird dabei als Graphen bezeichnet. Von jedem Kohlenstoffatom gehen drei σ -Bindungen aus, entsprechend einer sp^2 -Hybridisierung^[59–61]. Die C-C-Bindungslänge im Graphit beträgt 142 pm und weist ein delokalisiertes π -Elektronensystem in der Ringebene auf. Die Anziehung zwischen den einzelnen Kohlenstoffschichten, Graphenlagen, ist aufgrund des mit 335 pm großen Abstandes der C-Schichten geringer als die kovalenten Bindungen innerhalb der Schichten^[60,62]. Es existieren zwei Kristallstrukturen des Graphits, die sich in ihrer Schichtfolge unterscheiden. In der α -Modifikation des Graphits, der thermodynamisch stabilsten, hexagonalen Graphitstruktur (2H, Raumgruppe $P6_3/mmc$), sind die einzelnen Graphenlagen abwechselnd angeordnet. Die Atome einer Ebene A liegen unter den Sechseck-Mittelpunkten der sich darunter befindenden Ebene B (ABAB-Anordnung)^[61]. In der β -Modifikation des Graphits, der instabileren, rhomboedrischen Graphitstruktur (3R), sind wabenförmige, ebene Graphenlagen in der Reihenfolge ABCABC angeordnet.

Die Eigenschaft des Graphits Interkalationsverbindungen mit Alkalimetallen unter weitgehender Beibehaltung der Struktureigenschaften einzugehen ist bereits von Juza und Wehle beobachtet worden^[63]. Graphit zeigt bei der Interkalation durch Überlappung des Leitungs- und des Valenzbands in Folge der Van-der-Waals-Wechselwirkungen die Eigenschaften eines Halbmetalls und kann daher sowohl Elektronendonoren als auch -akzeptoren aufnehmen^[59,63]. Eine Reihe von röntgendiffraktometrischen und elektrochemischen Untersuchungen, insbesondere Arbeiten von Ohzuku und Dahn et al., haben gezeigt, dass im Graphit diskrete Interkalationsstufen und -phasen existieren^[64–67]. Diese sind mit einer Aufweitung der Graphitschichtabstände verbunden^[64,65]. Die Insertion der Li-Ionen erfolgt bevorzugt parallel zu den Graphitschichten (*basalplane*), aufgrund der nach Persson et al.^[68] um den Faktor 2×10^6 beschriebenen schnelleren Li-Diffusion in Schichtrichtung als senkrecht dazu. Die Einlagerung der Li-Ionen zwischen die Graphenlagen erfolgt schichtweise, einige Schichten bleiben zunächst frei^[22]. Die freien Schichten sind periodisch angeordnet, sodass sich zunächst keine Li-Schichten nebeneinander befinden. In Abbildung 2.6 ist eine Ableitung des

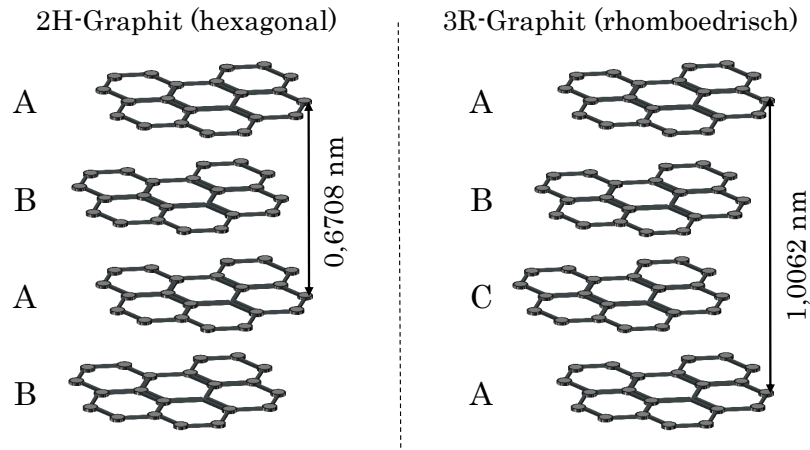


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der hexagonalen 2H-Graphit-Struktur und der rhomboedrischen 3R-Graphit-Struktur.

typischen Spannungsverlaufs für die Insertion/(Laden) und die Deinsertion/(Entladen) einer Li-Ionen-Graphitanode dargestellt.

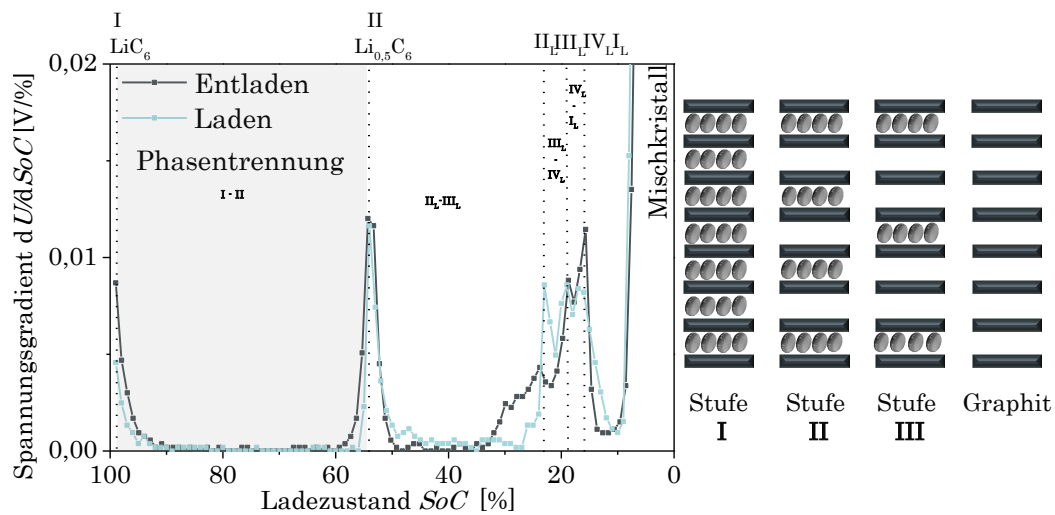


Abbildung 2.6.: Spannungsdifferenz $dU/dSoC$ während der stufenweisen Insertion der Lithium-Ionen in das Graphit (Graphitanode gegen Lithium in EC:DMC:EMC 1:1:1 1M $LiPF_6$ mit 0,01C) mit einer schematischen Darstellung in Anlehnung an Winter et al.^[59] und Kaskhedikar, Nitin und Maier^[69]

Die Insertion erfolgt stufenweise in einem Potentialbereich zwischen 0,10 V und 0,25 V bis ein maximales Verhältnis von einem Li-Ion zu sechs Kohlenstoff-Atomen und somit eine Stöchiometrie von LiC_6 erreicht ist. Bei einer vollständigen Lithiierung der graphitischen Elektrode wird eine maximale Volumenausdehnung von 4 bis 10 %^[5,6,70] im Vergleich zum nicht lithiierten Zustand erreicht. Die Volumenänderung erfolgt dabei nicht konstant mit zunehmendem Ladegrad sondern linear zwischen 0-20 % und 60-100 % Ladegrad der Anode^[70].

2. Theoretische Grundlagen

Bei maximaler Beladung ergibt sich eine theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh g^{-1} ^[71]. Die Interkalationsstufen tragen römische Ziffern, die der Anzahl der Graphitschichten entsprechen, die sich zwischen zwei Lithiumschichten befinden^[72]. Die Insertionspotentiale der Stufen I und II unterscheiden sich nur geringfügig. Nach Reynier et al.^[73] hat dies zur Folge, dass sich im Zuge der Insertion über die Elektrode verteilt gebildete Unterschiede im Ladezustand nach Beendigung der Insertion auch bei Raumtemperatur nicht in endlicher Zeit ausgleichen, sondern bestehen bleiben. Zudem werden in der Literatur Phasen angegeben, in denen die erste, zweite, dritte und vierte Schicht nur teilweise besetzt sind (Stufe I_L bis Stufe IV_L)^[64–66]. 2013 wurde außerdem von Heß und Novák für diese Phasen eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit beschrieben^[66]. Der Übergang der Stufen I und II hingegen stellt die Hauptlimitierung der Diffusion beim Laden und Entladen dar^[66].

Während der Li-Interkalation im hexagonalen als auch im rhomboedrischen Graphit ändert sich die Schichtfolge zu AAAA^[74]. Der Abstand der beiden mit Lithium besetzten Graphitschichten beträgt dabei $0,3703 \text{ nm}$ und ist näherungsweise von der Interkalationsstufe unabhängig^[71]. Für die Beschreibung der kristallographischen Gitterkonstante c wird dieser Wert herangezogen^[64].

Amorphe Kohlenstoffe

Im Gegensatz zum Graphit ist eine Fernordnung der Kohlenstoffatome in nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen nicht vorhanden. Es existieren einzelne kristalline Gebiete, die über amorphe Bereiche miteinander verbunden sind. Das Verhältnis der kristallinen zu den amorphen Bereichen hängt dabei stark von den Edukten und dem Herstellungsprozess ab^[53,59]. Aufgrund unterschiedlicher mechanischer Härten wird bei den amorphen Kohlenstoffen zwischen Soft- und Hard-Carbon unterschieden^[59]. Dabei weisen Soft-Carbons zueinander parallel angeordnete kristalline Graphitbereiche auf, während sich Hard-Carbons durch kristalline Phasen auszeichnen, die in unterschiedlichen Raumorientierungen vorliegen. Mit amorphen Kohlenstoffen können teils spezifische Kapazitäten (von 235 mAh g^{-1} bis 370 mAh g^{-1}) erreicht werden, welche die des Graphits übertreffen^[59,65]. Die Insertion des Lithiums in amorphen Kohlenstoffen erfolgt entgegen der bei Graphit nicht stufenweise^[65], mit der Folge, dass die Strombelastbarkeit dieser Materialien wesentlich höher ist. Ein weiterer Vorteil ist die geringere Abhängigkeit des Lithiumionen-Diffusionskoeffizienten vom Ladezustand im Vergleich zum Graphit^[75]. Die Ursache dafür, dass amorphe Kohlenstoffmaterialien graphitische Anodenmaterialien trotz ihrer höheren spezifischen Kapazität und der höheren Strombelastbarkeit bis heute nicht verdrängt haben, liegt an den großen irreversiblen Verlusten während der SEI-Filmbildung im ersten Ladezyklus der Zelle^[76]. Der Grund hierfür liegt an einer viel größeren Oberfläche dieser Materialien im Vergleich zu Graphit^[77–79]. Die irreversiblen Verluste in Batteriezellen mit Anoden aus amorphen Kohlenstoffen verringern nicht nur die Zellenkapazität, sondern können ebenfalls dazu führen, dass das Kathodenmaterial aufgrund der Balancierungs-Verschiebung in den folgenden Zyklen überdelithiiert wird^[80]. Eine weitere

Folge einer größeren Elektrodenoberfläche ist das Herabsetzen der thermischen Stabilität des Anodenmaterials. Eine Reduktion dieses Effektes kann dabei durch die Anpassung des Elektrolyten erfolgen. Bekannte Maßnahmen aus der Literatur sind die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten^[81] oder die Zugabe von Lithiumcarbonat zum Elektrolyt. Damit kann die Elektrodenoberfläche, die Kontakt zum Elektrolyt hat, durch den Verschluss von Poren durch das Lithiumcarbonat reduziert werden^[82].

Neue Anodenmaterialien

Bereits seit der Entwicklung kohlenstoffbasierter Anodenmaterialien wurden parallel Materialien untersucht, die nicht nur theoretisch über höhere Kapazitäten als Graphit verfügen. Silicium besitzt mit 4200 mAh/g die höchste theoretische Kapazität aller bisher entwickelten Anoden-Aktivmaterialien und steht deshalb im Fokus der Forschung^[74,83–91]. Diese Zellen sind für den kommerziellen Einsatz noch nicht geeignet, da die Silicium-Anode beim Laden und Entladen eine hohe Volumenausdehnung (bis zu 400 %) erfährt^[74,88], die zur Zerstörung der Elektrode und damit zu einem Kapazitätsverlust führt^[74,90]. Aus diesem Grund müssen für Silicium neue Elektrodenarchitekturen entwickelt werden, um zu garantieren, dass die Elektrodenstruktur auch bei Volumenänderung des Aktivmaterials erhalten bleibt. So wurde eine Silicium basierte Elektrode entwickelt, die aus senkrecht zum Stromsammel angeordneten Nanoröhrchen besteht^[74,86,88]. Im ungeladenen Zustand ist freies Volumen zwischen den Röhrchen vorhanden, welches beim Laden der Elektrode mit Lithium ausgefüllt wird.

Lithium bildet beim Laden der Elektrode eine Legierung mit Silicium, ähnlich wie einige weitere (Halb-)Metalle, beispielsweise Zinn, Antimon, Aluminium oder Magnesium^[90]. Durch die Legierungsbildung nimmt das Materialvolumen stark zu, da sich, im Unterschied zu graphitischen Kohlenstoffen, dessen Struktur ändert^[22,90]. Deshalb müssen neue Konzepte für den Elektrodenaufbau entwickelt werden, um zum einen die Stabilität der Elektrode über viele Zyklen zu garantieren und zum anderen eine Ablösung vom Stromsammel zu verhindern. Eine Möglichkeit ist die Einlagerung der Metalle in eine poröse oder elastische Wirtsstruktur, sodass sich das Aktivmaterial bei Li-Einlagerung in die Poren der Wirtsstruktur bzw. durch Kontraktion des Wirtsmaterials ausdehnen kann^[84,87,89]. Des Weiteren können sehr dünne Filme des Aktivmaterials verwendet werden^[83,85], die bei Ausdehnung des Aktivmaterials durch Li-Einlagerung stabil bleiben.

2.3. Alterung der Aktivmaterialien

Für die Lebensdauer von LIB spielt der Alterungsprozess der Aktivmaterialien eine entscheidende Rolle. Dabei ist das Altern der Zelle ein Thema verschiedener, sehr oft voneinander abhängiger chemischer und physikalischer Veränderungen der Zellmaterialien, die zu Kapazitätsverlusten, Widerstandserhöhungen und damit zum Verlust von Leistungs- und Energiedichten führen können^[7]. Darüber hinaus entstehen verschiedene Alterungsprozesse durch eine Reihe verschiedener Abbaumechanismen und deren Wechselwirkungen^[92]. Alterungseinflussgrößen sind dabei die Parameter Strom, Spannung, Betriebs- und Lagertemperatur, Dauer und Stärke der Belastung (C-Rate). Außerdem sind einzelne Bestandteile der Li-Ionen-Zelle und deren quantitative und qualitative chemische Zusammensetzung sowie die Verarbeitung wichtige Einflussfaktoren, die betrachtet werden müssen.

Die meisten Studien konzentrieren sich auf die Alterung einzelner Teile der Zelle, wie z.B. die Elektrolytzersetzung^[93,94], die Kathodenzerersetzung^[95], die Elektrolyt- und Kathodenwechselwirkungen^[96–98], das Wachstum der Grenzflächenschicht der Kathode (SPI)^[99], die Elektrolyt- und Anodenwechselwirkungen^[80,100], die Graphitalterung^[101,102], die Lithium-Metallabscheidung^[103,104] und viele mehr^[7,105]. Im Allgemeinen wird dabei zwischen kalendarischer (d.h. Alterung außer Betrieb) sowie zyklischer Alterung (d.h. Alterung beim Laden und Entladen der Li-Ionen-Zelle) differenziert. In vielen vorangegangenen Studien wurde der Fokus oft auf eine Art der Alterung entweder die kalendarische^[106,107] oder die zyklische Zellalterung^[108,109] gelegt. Kombinierte Untersuchungen wurden von Wright et al. an $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ basierten Batterien durchgeführt^[110]. $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ wurde nur in wenigen Publikationen berücksichtigt. Bloom et al. sowie Käbitz et al. untersuchten in ihren Arbeiten die Alterung von $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ -basierten Batterien^[111,112]. Dabei konzentrierten sich alle auf ausgewählte Einflussfaktoren der Alterung. Bloom et al. verglichen beispielsweise kalendarische und zyklische Alterung bei verschiedenen Temperaturen, ohne den Einfluss von SoC oder Zyklustiefe zu berücksichtigen. Dubarry et al. untersuchten die zyklische Alterung nur für eine Alterungsbedingung^[113]. Von Belt, Utgikar und Bloom wurden kalendarische und zyklische Alterungsuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen und SoC durchgeführt und verschiedene Anwendungsprofile verglichen^[114]. Insgesamt mangelt es an Studien, die die Bestimmung der Alterung der Komponenten und ihrer Wechselwirkungen bei möglichst vielen unterschiedlichen Alterungsbedingungen untersuchen. So zeigte z.B. Friesen et al., dass schon die kleine Veränderung eines Parameters, wie der Temperatur, eine Fortpflanzung elektrochemischer Reaktionen bedingt, die zu vorzeitigem Kapazitätsabfall oder sogar zu Sicherheitsproblemen führen^[92]. Die Ergebnisse aus den Studien zeigen weiterhin die Notwendigkeit auf, sowohl elektrochemische als auch post-mortem Methoden bei der Untersuchung der verwendeten Zellkomponenten zu kombinieren und die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Alterungsmechanismen und der Zelleistung aufzuzeigen^[92].

Im Folgenden werden zunächst Alterungsprozesse auf Seiten der Kathode und anschließend Alterungsprozesse auf Seiten der Anode beschrieben.

2.3.1. Alterung von Kathodenmaterialien

Die Alterung der verschiedenen Kathodenmaterialien hängt maßgeblich von deren Struktur ab^[7]. Nachfolgend werden nur die Alterungsmechanismen vorgestellt, die an Kathodenmaterialien mit Schichtstruktur (z.B. NMC) auftreten.

Kapazitätsverluste der Kathode können unter anderem durch die Alterung des Aktivmaterials und anderer Kathodenbestandteile sowie durch Elektrolytzersetzung und Oberflächenfilmbildung entstehen^[7]. Aus den Ergebnissen von Bloom et al.^[111] geht hervor, dass verlorenes Lithium auf der Kathode mit dem Lithiumgehalt der Anode inklusive der dort abgelagerten Zersetzungsprodukte korreliert. Buchberger et al. ermittelten, dass der vermessene irreversible Verlust von Kathodenmaterial bereits im ersten Zyklus auftritt, da sich das Material nur mit schlechter Kinetik wieder lithieren lässt^[51]. Der alterungsbestimmende Schritt bei moderaten Alterungsbedingungen beim Zyklisieren ist nach Buchberger et al. und Käbitz et al. der Lithiumverlust an der Anode, der durch fortlaufende Filmbildung bedingt ist^[51,112]. Auf die Alterungseffekte der Anode wird in Abschnitt 2.3.2 näher eingegangen. Nach Kerkau et al. werden neben der Deckschichtbildung auf NMC eher sekundäre Effekte auf Seite der porösen Elektrode für die Degradation der Kathode verantwortlich gemacht. Hierbei handelt es sich um die elektrische Dekontaktierungen des eher schlecht leitenden Materials. Hierauf deutet auch der Einfluss auf das Impedanzspektrum mit einer Verbreiterung des Ladungstransferhalbkreises^[115]. Neben einer Degradation der Kathoden-Oberflächenstruktur kann es auch zur Auflösung von Übergangsmetallen aus dem Kristall kommen. Vor allem bei hoher Delithiierung und somit hoher Spannung vs. Li/Li^+ kann laut Buchberger et al. dieser Effekt beobachtet werden^[51].

Des Weiteren werden in den ersten Zyklen von NMC Formierungsverluste beobachtet, die sich in einem Verlust des für die Interkalation verfügbaren Aktivmaterials im zulässigen Spannungsbereich der Zelle äußern. Aus den Ergebnissen von Kang et al. geht hervor, dass das NMC im ersten Zyklus mehr als 10 % an Kapazität verliert, diese Kapazität allerdings durch Diffusionslimitierung verloren geht und somit lediglich kinetisch nicht mehr zugänglich ist^[116].

Einige der Alterungsmechanismen an Kathoden sind in Abbildung 2.7 dargestellt und werden im Folgenden erklärt.

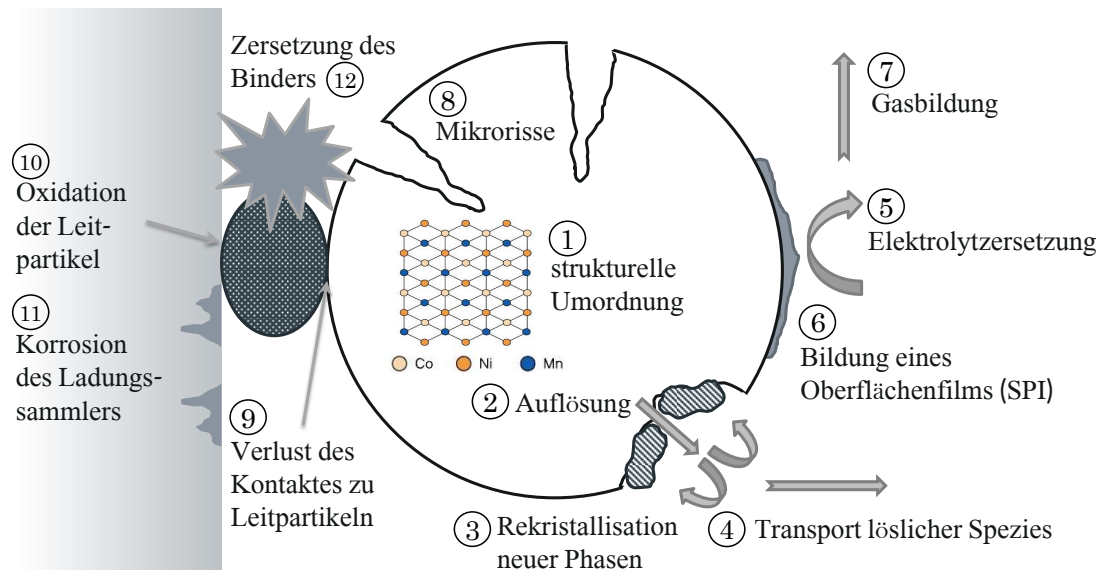


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der an der Kathode stattfindenden Alterungsvorgänge. Eigene Darstellung in Anlehnung an^[7].

Zu 1: Strukturelle Umordnung Die Datenbasis zur Fehlordnung der enthaltenen Kationen in NMC-Aktivmaterialien (insbesondere für hohe Nickelgehalte sowie deren Verhalten bei unterschiedlichen Lithiumgehalten) ist begrenzt und häufig umstritten^[117]. Die Ergebnisse, die auf Röntgenbeugungsdaten basieren, zeigen nach Wang et al. eine Möglichkeit der Unterdrückung einer Kationenfehlordnung in $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ durch Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der Vorbereitungsatmosphäre. Aus den Ergebnissen von Li et al. wurden keine Spuren der strukturellen Umordnung bei $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ (mit $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) beobachtet^[119]. Ma et al. kamen dagegen zu dem Schluss, dass 4,4 % der Nickel-Ionen Li-Stellen in $\text{Li}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ besetzen^[120].

Auch andere Studien beobachten häufig eine Fehlordnung der enthaltenen Kationen in Kathoden-Aktivmaterialien mit Schichtstruktur ($\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ)^[121–123]. Ni^{2+} -Ionen besitzen einen ähnlichen Ionenradius wie Li-Ionen^[117] und können dadurch gut in die Li-Schichten diffundieren, besonders dann, wenn die Kathode delithiert ist^[7]. Die Nickel-Ionen blockieren die Diffusionswege der Li-Ionen, wodurch sich die Li-Einlagerungsgeschwindigkeit und die Kathodenkapazität verringern^[117]. Die Migration von Nickel-Ionen in die Li-Schichten findet in großem Maße nur bei nickelreichen Materialien statt und kann durch eine Erhöhung des Cobalt-Gehaltes unterdrückt werden^[7].

Zu 2 bis 4: Auflösung, Rekristallisation neuer Phasen, Transport löslicher Spezies Ein weiterer Alterungsmechanismus, der in Kathoden-Aktivmaterialien auftreten kann, ist die Übergangsmetall-Auflösung^[7]. Besonders bei hohen Temperaturen und hohen Potentialen werden bevorzugt Mangan-Ionen aus dem Aktivmaterial herausgelöst und im Elektrolyt gelöst. Der Mechanismus der Herauslösung ist noch nicht vollständig geklärt. Es ist jedoch

wahrscheinlich, dass die Mangan-Ionen durch Spuren von Fluorwasserstoff (HF) im Elektrolyt reduziert werden^[7]. Hauptquelle von HF ist die Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6 . Die Hydrolysereaktion wird nach Vetter et al. durch protische Verunreinigungen ausgelöst und verläuft in verschiedenen Schritten, abhängig von der Menge des verfügbaren Wassers. Die Mangan-Ionen werden mit Hilfe des Elektrolyts zur Anode transportiert und dort in die SEI eingebaut.

Zu 5 bis 7: Elektrolytzersetzung, SPI- und Gasbildung Auch zwischen Kathode und Elektrolyt bildet sich eine Grenzschicht aus. Im Falle der Kathode bezeichnet man diese als SPI (engl. *solid permeable interface*). Edström, Gustafsson und Thomas untersuchten 2004 die Kathodenoberfläche mittels XPS und brachten hervor, dass die neu gebildeten Verbindungen hauptsächlich LiF , salzbasierte Produkte, organische Polycarbonate und polymere Kohlenwasserstoffe sind. Golla-Schindler et al. visualisierten 2018 zum ersten Mal die Ergebnisse von Edström et al. mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) korreliert mit Computertomographie (CT) und Lichtmikroskopie (LM) und bestätigten die Annahme einer feststoffdurchlässigen Grenzflächenschicht auf der Oberseite der Kathode^[125]. Diese Grenzschicht behindert die Li-Diffusion und zieht somit eine Erhöhung des Innenwiderstandes und eine Kapazitätsabnahme nach sich. Die SPI ist ähnlich aufgebaut wie die Grenzschicht der Anode, wirkt allerdings nicht vollständig elektronisch isolierend. Aus diesem Grund kommt es in der kathodischen Grenzschicht zur Oxidation des Elektrolyten^[126,127]. Hierbei tritt häufig Gasbildung auf die zu einer Volumenausdehnung innerhalb der Zelle führt.

Zu 8 und 9: Mikrorisse und der Verlust des Kontaktes zu Leitpartikeln Durch Volumenänderungen kann es an der Kathode zu Rissen in den Partikeln und der Elektrode kommen. Das Kathodenvolumen verringert sich durch Li-Einlagerung und somit während des Entladevorgangs der Zelle. Die Rissbildung führt zu einer Erhöhung der Partikeloberfläche und dadurch ebenfalls zur Bildung einer neuen SPI durch vermehrte Elektrolytzersetzung^[126]. Die Volumenänderungen der Kathode begünstigen ebenfalls einen Kontaktverlust zwischen Aktivmaterial und dem Leitadditiv sowie zwischen Kathodenmaterial und Stromsammeler^[7]. Auch hieraus resultiert ein Anstieg des Innenwiderstandes und somit eine Kapazitätsabnahme der Kathode.

Zu 10 bis 12: Leitpartikeloxidation, Korrosion des Ladungssammlers und Binderzersetzung Weitere Alterungsphänomene sind die Oxidation der Leitpartikel und die Korrosion des Ladungssammlers, wodurch der Kontakt zwischen Aktivmaterial und Ableiter sowie zum Leitpartikel durch Zersetzung des Binders beschädigt wird und eine Kapazitätsabnahme der Kathode resultiert.

2.3.2. Alterung von Anodenmaterialien

Da graphitische Kohlenstoffe auch heute noch das am meisten verwendete Anoden-Aktivmaterial darstellen, wurde deren Alterung sehr ausführlich untersucht. Im Folgenden werden einige der an der Grenzfläche zwischen Graphit und Elektrolyt auftretenden Alterungsprozesse, die in Abbildung 2.8 dargestellt sind, erläutert.

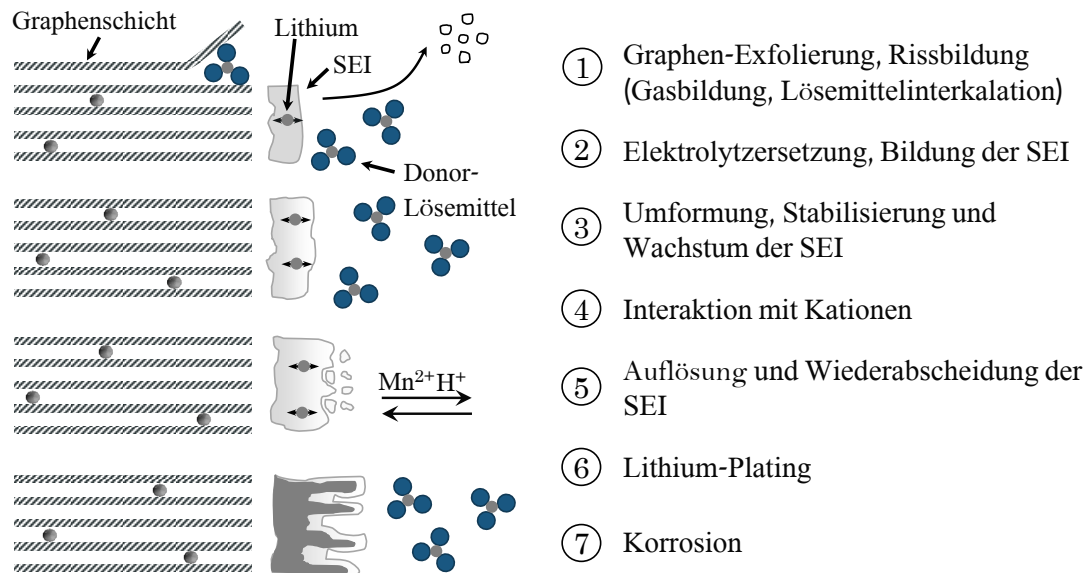


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der an der Anodenoberfläche stattfindenden Alterungsvorgänge. Eigene Darstellung in Anlehnung an^[7].

Zu 1: Graphen-Exfolierung und Rissbildung Die Graphen-Exfolierung beschreibt das Auf Falten von Graphenschichten innerhalb eines Graphitpartikels. Dieses Phänomen tritt häufig dann auf, wenn PC als Elektrolytbestandteil enthalten ist. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Methylgruppe des Propylencarbonats, bilden sich sterisch anspruchsvolle SEI-Bestandteile, die eine kompakte, effiziente SEI behindern^[7]. Durch die SEI könnten PC-Moleküle durch das Graphit wandern und werden dort zu Propylen reduziert. Dabei kommt es zu einer Gasbildung, die auf der Oberfläche zu Rissen führt. Die Zunahme der reaktiven Oberfläche und der Elektrodenporosität erzeugen eine erneute Elektrolytzersetzung^[128].

Des Weiteren geht mit der Interkalation von Lithium in Graphit eine Volumenzunahme von 4 bis 10 % einher^[5,6,70]. Diese Ausdehnung beim Laden der Zelle begünstigt Risse in der Anode sowie einen Kontaktverlust zwischen Anodenmaterial und dem Stromsammelr. Eine Volumenausdehnung kann nach Aurbach von bis zu 10 % zum Brechen der Anoden-Partikeln und Graphit-Schichten führen^[129]. Auf der neu gebildeten Oberfläche wird eine SEI gebildet und das dabei gebundene Lithium führt in der Zelle zu einer Kapazitätsverringerng^[128]. Broussely et al. zeigten in einer Beispielrechnung wie wichtig es ist den Effekt möglichst klein zu halten. Denn eine Beschädigung der SEI-Schicht von 1 % pro Zyklus, die aus 10 % der

initialen Li-Ionen gebildet wurde, führte nach Broussely et al. bereits nach 100 Zyklen zu einem SoH-Verlust von 10 % der Ursprungskapazität^[7,130]. Die mechanische Belastung ist bei höheren Lade- und Entladeraten sogar größer und die mechanische Spannung in großen Partikeln stärker als in kleineren Partikeln^[131].

Zu 2 und 3: Bildung der Solid Electrolyte Interphase (SEI) Die sogenannte solid electrolyte interphase (SEI) ist eine Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt, die sich während der ersten Zyklen des Zellebens (Formierungszyklen) auf der Anode aufbaut. Die SEI bildet sich aus, da die Potentialbereiche des Lithiums und des lithiierten Graphits außerhalb der Elektrolytstabilität liegen^[7]. Bereits im Jahr 1979 wurde von Peled gezeigt, dass eine Oberflächenfilmbildung auf Alkali- und Erdalkalimetallelektroden in einer Elektrolytlösung durch Reduktion des organischen Elektrolyten stattfindet^[132]. Die Zusammensetzung und Struktur dieser Grenzschicht hängt dabei maßgeblich von der Zellchemie ab^[22]. Der Film setzt sich aus zwei Schichten zusammen^[129]. Die Schicht im direkten Kontakt zur Oberfläche der negativen Elektrode besteht überwiegend aus anorganischen Reduktionsprodukten wie z.B. Lithiumfluorid und Lithiumcarbonat. Dabei liegt die Schichtdicke in der Größenordnung von einigen Nanometern^[5]. Die Grenzschicht wirkt passivierend, sodass eine weitere Elektrolytzersetzung verhindert oder zumindest vermindert und einer Korrosion der geladenen Elektrode vorgebeugt wird^[7]. Außerdem ist sie für Li-Ionen durchlässig und wirkt gleichzeitig elektrisch isolierend^[22]. Die SEI sollte neben einer sehr guten Leitfähigkeit für Li-Ionen und der Inhibierung der Elektrolytzersetzung, eine möglichst einheitliche Zusammensetzung und Struktur aufweisen, um eine homogene Stromdichteverteilung über die Elektrode zu gewährleisten. Zusätzlich sollte der Film soweit elastisch sein, dass die Volumenänderungen des Aktivmaterials nicht zur Rissbildung im Film führen.

Olivier und Winter zeigten, dass die Immobilisierung von Lithium an der Graphitanode lokal sehr heterogen ist^[133,134]. Durch strukturelle und kompositorische Veränderungen an der SPI und der daraus resultierenden Metallauflösung der Kathode^[135–137] wird zudem das Wachstum der SEI^[136] auf der Anode weiter gefördert. Die SEI-Bildung führt durch das Binden von Li-Ionen zu einem Kapazitätsverlust in der Batteriezelle. Das Wachstum dieser Grenzflächenschicht findet bevorzugt bei hohen Temperaturen statt und führt zu einem Widerstandsanstieg der Elektrode und damit zu einem Leistungsverlust^[7]. Auch Waldmann et al. zeigen, dass erhöhten Temperaturen den SEI-Filmwachstums auf der Anode fördern. Kapazitätsverlust und Erhöhung des Innenwiderstands der Zelle werden dabei beschleunigt^[138]. Neben der Temperatur und der Stromdichte^[139] ist es möglich, die Stabilität der SEI durch Zugaben von Additiven zum Elektrolyten^[140–142] oder mittels Oberflächenmodifikation des Aktivmaterials zu beeinflussen^[143].

Zu 4 und 5: Interaktion mit Kationen Wird Lithium-Mangan-Oxid als Kathodenaktivmaterial verwendet (vgl. Abschnitt 2.2.1), treten bei niedrigen Ladezuständen der LIB strukturelle Veränderungen bei der Einlagerung von zusätzlichem Lithium in der Kathode auf (siehe 2.3.1).

Bei hohen Temperaturen wird die Reduktion von Mangan(III) verstärkt. Die freiwerdenden Mn^{2+} -Ionen können auf die Seite der Anode über den Elektrolyten gelangen und sich in der SEI-Schicht einlagern. Eine erhöhte Elektrolytzersetzung sowie eine erhöhte Selbstentladungsrate können dabei beobachtet werden^[7]. Die Ergebnisse von Waldmann et al. zeigen diese Wechselwirkungen zwischen Anode und Kathode auf^[138].

Zu 6: Lithiumabscheidung Die so genannte metallische Lithiumabscheidung (Li-Plating) auf der Anode, ist ein entscheidendes Alterungsphänomen, da es durch die hohe Reaktivität des metallischen Lithiums mit dem Elektrolyt zum Kapazitätsverlust führt. Durch die Reaktion wird Lithium verbraucht und der Elektrolyt altert^[144].

Die Lithiumabscheidung tritt bei Potentialen von $\leq 0\text{ V}$ vs. Li/Li^+ anstelle der gewünschten Interkalationsreaktionen, dessen Potentiale für Lithium in Graphit zwischen 210 und 65 mV^[145] liegen, auf^[138]. Waldmann et al. beschrieb drei essentielle Einflüsse, die das Li-Plating begünstigen^[146]:

- (a) niedrige Temperaturen,
- (b) hohe C-Raten im Laden (Stromdichte),
- (c) Laden bei hohen Ladezuständen (Stromdichte).

Zusätzlich kommt nach Broussely et al. der Einfluss der

- (d) stark fortgeschrittener Alterung

hinzu^[130]. Diese Einflüsse (a-d) führen zu einer geringeren Interkalations- als Reduktionsrate und damit zu Li-Plating.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Li-Ionen ist bei niedrigen Temperaturen (a) im Graphit stark eingeschränkt. Durch die blockierten Diffusionswege in der Anode, entsteht ein Stau von Lithium an der Anodenoberfläche. Aufgrund von Überspannungen sinkt das Potential der Anode gegenüber Li/Li^+ ab und es kommt beim Unterschreiten von Potentialen von $\leq 0\text{ V}$ zum Li-Plating. Der Einfluss der Diffusion auf die Überspannung kann bei Veränderung der Stromdichte beobachtet werden, da die Einheit der Stromdichte die Reaktionsrate darstellt. Die Polarisation der Graphit-anode nimmt mit der Stromdichte zu, wobei auch der Einfluss der Temperatur mit größeren Stromdichten deutlich zunimmt.

Im Falle von hohen C-Raten beim Laden (b), wächst die Reduktionsrate, aufgrund eines resultierenden schnellen Ladungstransports in Richtung Anode, auf einen Wert, der größer ist als die maximale Interkalationsrate in der Anode. Diese begrenzten Diffusion bei einer hohen Reaktionsrate führen zum Stau der Li-Ionen nahe der Anodenoberfläche und resultieren in einer Li-Abscheidung.

Beim Laden in Bereichen hohen Ladezuständen (c) tritt ebenfalls eine Ansammlung von Li-Ionen an der Anodenoberfläche auf. Der weitere Transport in die Anode ist aufgrund des hohen SoC blockiert, sodass es zu Li-Plating kommt. Nach Waldmann et al. wird der Einfluss

eines hohen SoC deutlich höher als der Einfluss der Temperatur eingeschätzt^[146].

Bei stark fortgeschrittener Alterung (d), kann ein starker Kapazitätsabbruch beobachtet werden. Hierbei steigt der Innenwiderstand der Zelle genauso sprunghaft wie der SoH absinkt^[130]. Die Ursache hierbei ist ebenfalls in Li-Plating begründet. Begünstigt wird hierbei das Li-Plating durch die von der SEI-Schicht belegten Anodenoberfläche^[130]. Durch die verringerte Elektrodenoberfläche wird die Diffusionsrate in der Anode kleiner als die Reduktionsrate. Die Li-Ionen werden deshalb zu metallischem Lithium anstatt zu Li_xC_6 reduziert, welches auf der Anodenoberfläche abgeschieden wird.

Zusätzlich zu den äußeren Einflussgrößen Stromdichte und Temperatur wird die Polarisierung der Graphitanode auch durch die Wahl des Aktivmaterials für die Elektroden, sowie die Dimensionierung und Kapazität selbiger beeinflusst. Das Verhältnis der Elektroden dimensionierung wird auch als Balancierung bezeichnet. Bei einer zu gering dimensionierten Anode sinkt beispielsweise das Anodenpotential bis in den Potentialbereich der Lithiumabscheidung ab. Ebenso beeinflusst die Elektrolytzusammensetzung die Polarisierung der Elektrode, da diese wiederum die Ionenleitfähigkeit beeinflusst. Im Allgemeinen kann bei Veränderung der Zellkomponenten oder des geometrischen Aufbaus^[147,148] die Anodenpolarisation beeinflusst werden. Für den Fall, dass in einer LIB Li-Plating erfolgt, hängt deren Morphologie von der Konzentration der Li-Ionen an der Anodenoberfläche und der Polarisierung der Anode ab. Bei Stromdichten nahe dem maximalen Grenzstrom, weist die Abscheidung außerdem eine dendritische Morphologie auf^[149]. Das Lithium generell zu einer Abscheidung mit dendritischer Morphologie tendiert, haben Jäckle et al. berechnet^[150]. Lopez und Lu et al. konnten zeigen, dass sich analog zu Lithiumplating auf Lithium auch bei der Abscheidung auf Graphit dendritische Strukturen bilden^[151,152]. Die dendritischen Strukturen wachsen im schlimmsten Fall dabei durch den Separator hindurch und führen zu einem Kurzschluss innerhalb einer LIB^[104].

Zu 7: Korrosion Bei Tiefentladung und niedrigen Ladezuständen der LIB kann es verstärkt durch eine inhomogene Stromverteilung und Überspannungen an der Graphitelektrode zu einer Korrosion des Stromkollektors mit dem Elektrolyt kommen^[7]. Die Arbeiten von Kasnatscheew et al. zeigten, dass die Tiefentladung des Graphits zu einem nahezu vertikalen Potentialanstieg bis zum Erreichen eines Potentialplateaus führt, was auf die Cu-Auflösung des negativen Stromkollektors zurückzuführen ist^[153]. Ein Kontaktverlust des Stromkollektors mit der Elektrode ist dabei die Folge. Hierdurch wird eine Erhöhung des Innenwiderstandes bei gleichzeitiger inhomogener Stromverteilung beobachtet^[7]. Der elektrische Kontaktverlust der Elektrode zum Rest der Elektrode und zum Ableiter führt dazu, dass nicht gesamte Kapazität erreicht werden kann und ein irreversibler Kapazitätsverlust der Zelle resultiert.

3. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise zur Identifikation der verschiedenen Alterungseffekte, die an den Elektroden einer LIB auftreten können, erläutert. Zunächst wird dazu der allgemeine Ablauf der durchgeführten Untersuchungen dargestellt. Im Unterkapitel 3.2 wird die Vorgehensweise zur Alterung von prismatischen Zellen sowie Knopfzellen beschrieben. Des Weiteren wird im Unterkapitel 3.6 auf die Elektroden- und die Zellpräparation eingegangen. Im Anschluss werden die verwendeten Materialien im Unterkapitel 3.7 sowie die verwendeten Charakterisierungsmethoden im Unterkapitel 3.8 beschrieben.

3.1. Ablauf der Untersuchungen

Der allgemeine Ablauf der Untersuchungen ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

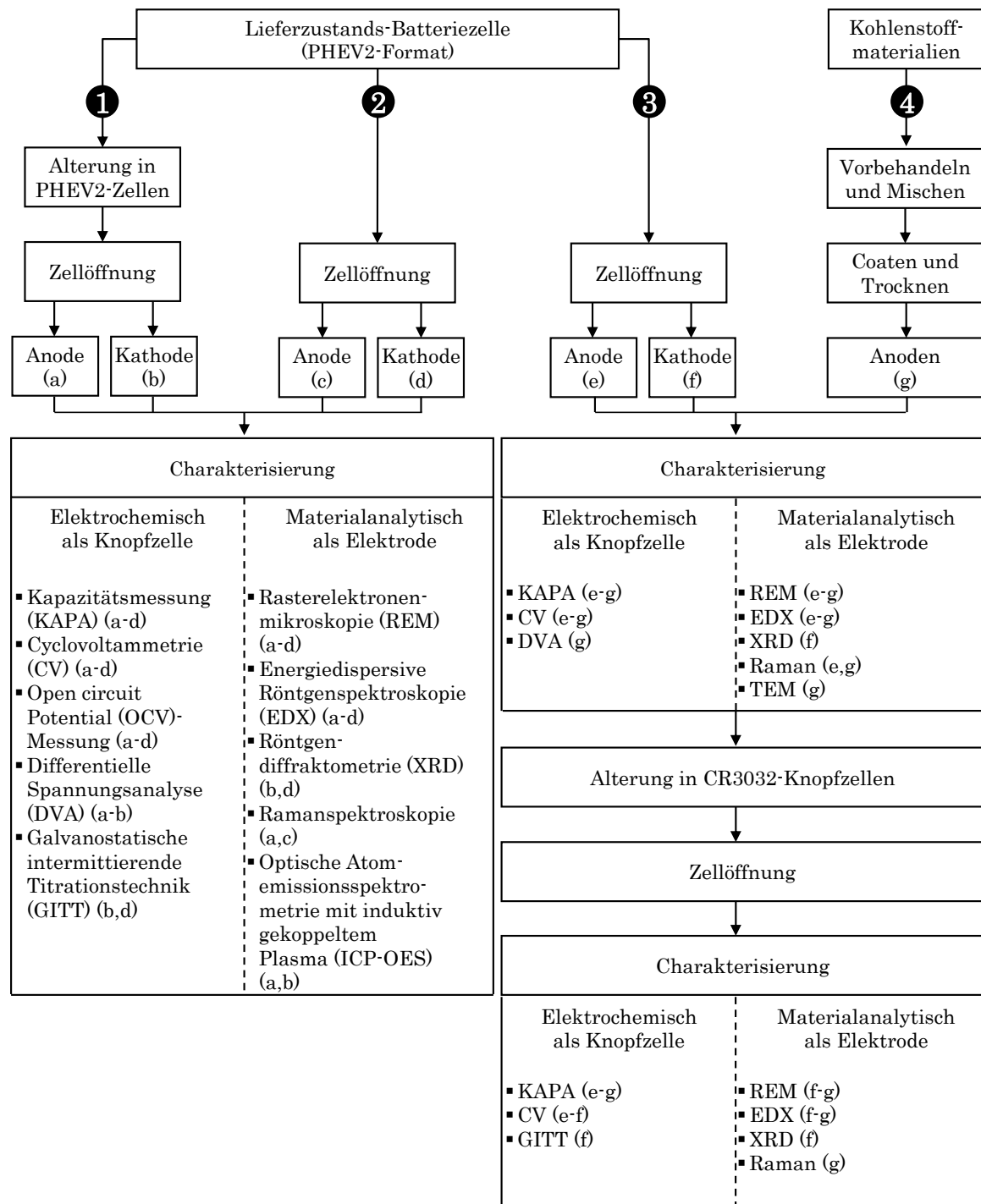


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Untersuchungsablaufs. Nicht alle Charakterisierungsmethoden wurden für jede Elektrode durchgeführt. Über die Kennzeichnung (a)-(g) der jeweiligen Elektroden wird deutlich welche Untersuchungsmethode angewandt wurde.

Ein Großteil der prismatischen Lieferzustands-Batteriezellen im PHEV2-Format wurde gealtert (Pfad 1). Die Alterung dieser automotiven Lithium-Ionen-Zellen wird im Abschnitt 3.3

näher erläutert. Im Anschluss an die Alterungsversuche der prismatischen Vollzellen wurden diese geöffnet und charakterisiert. Hierbei wurde zwischen der elektrochemischen Charakterisierung und der Materialanalyse unterschieden. Für die elektrochemische Untersuchung wurde das Elektrodenmaterial in Knopfzellen verbaut und analysiert. Für die materialanalytische Untersuchung wurde das Elektrodenmaterial verwendet.

Für den Vergleich gealterter Batteriezellen mit Lieferzustandszellen wurden unbetriebene Zellen ebenfalls geöffnet und die Elektroden anschließend untersucht (Pfad 2).

Ein großer Teil unbetriebener Batteriezellen wurde geöffnet, einer Charakterisierung unterzogen und in Knopfzellen verbaut für weitere Untersuchungen verwendet (Pfad 3). Die Alterung von Knopfzellen wird im Abschnitt 3.4 detailliert. Nach den Alterungsversuchen wurden die Knopfzellen geöffnet und das gealterte Elektrodenmaterial erneut analysiert.

Zusätzlich wurden Anoden aus unterschiedlichen Kohlenstoffen gefertigt (Pfad 4). Die unbetrieblenen Anodenelektroden wurden untersucht und ebenfalls in Knopfzellen verbaut gealtert.

Im Folgenden werden zunächst die Zelltypen und Zellprüfstände beschrieben (vgl. 3.2). Nach der Beschreibung der Alterung von PHEV2-Zelle und Knopfzellen wird auf die Elektrodenpräparation im Abschnitt 3.5 und auf die Zellpräparation im Abschnitt 3.6 eingegangen. Hierbei wird auch die Zellöffnung im Unterabschnitt 3.6.1 beleuchtet. Nach der Darstellung der in der Arbeit verwendeten Materialien im Abschnitt 3.7 werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden in Abschnitt 3.8 im Detail erläutert.

3.2. Zelltypen und Zellprüfstände

Grundlage für die Untersuchungen der Alterungsphänomene in verschiedenen Zelltypen von LIB bilden Alterungstests, die in spezialisierten Batterieprüfständen durchgeführt wurden.

3.2.1. Zelltypen

In der vorliegenden Arbeit wurden die Alterungsuntersuchungen an prismatischen 25 Ah Batteriezellen im PHEV2-Format durchgeführt. Die elektrochemische Vermessung der einzelnen Elektroden aus automotiven Vollzellen sowie die der selbst hergestellten Kohlenstoffelektroden wurde in Knopfzellen des CR3032-Formats ausgeführt.

3.2.2. Zellprüfstände

Eine Übersicht über die bei den Alterungstests verwendeten Zellprüfstände gibt Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1.: Verwendete Zellprüfstände für die unterschiedlichen Zellformate unter Angabe des maximal zulässigen Stroms und der Spannung.

Zellformat	Batterieprüfstand	max. Strom [A]	max.Spannung [V]
Prismatisch PHEV2	<i>Kratzer</i>	500	6
	<i>Digatron</i>	500	6
Knopfzelle CR3032	<i>BaSyTec</i>	500	3

Die prismatischen Lithium-Ionen-Zellen wurden an Zelltestsystem (CTS) der Firmen *Kratzer* (max. Spannung 6 V, einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ und max. Strom 500 A mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$) und *Digatron* (max. Spannung 6 V und max. Strom 500 A mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$) vermessen. Hierrüber wurde eine Zyklisierung bzw. Lagerung der automotiven Li-Ionen-Zellen in einer temperaturkontrollierten Umgebung ermöglicht. Lade-, Entladestrom und Spannungsgrenzen zur Bestimmung des SoC-Fensters für die Zyklisierung wurden zu Beginn der Tests festgelegt. Der Prüfaufbau gewährleistet eine bestmögliche Reproduzierbarkeit der Alterungstests. Von Stichproben abgesehen wurden die Alterungstests aufgrund beschränkter Prüfstandkapazitäten nur einfach durchgeführt. Mithilfe der Kenntnis über Zusammenhänge zwischen verschiedenen Betriebsbedingungen kann dennoch eine gute statistische Sicherheit gewährleistet werden. Zufällige Messfehler ganzer Zelltests, zum Beispiel wegen eines fehlerhaften Programmablaufes, konnten durch eine visuelle Plausibilitätsprüfung identifiziert und im Zweifelsfall durch eine zusätzliche Messung überprüft werden. Zur elektrochemischen Charakterisierung und Zyklisierung der Kathoden- bzw. Anodenmaterialien wurde ein Batterieprüfstand der Firma *BaSyTec* verwendet. (max. Spannung 6 V, einer Auflösung von 0,3 mV und einer Genauigkeit von $\pm 0,05\%$, max. Strom 3 A, einer Auflösung von 0,05 μ A und einer Genauigkeit von $\pm 0,05\%$) durchgeführt. Darin konnten parallel bis zu 24 Zellen vermessen bzw. zyklisiert werden.

3.3. Alterung von PHEV2-Zellen

Für das Herstellen einer gleichbleibenden Ausgangssituation für die Alterung von automotiven Lithium-Ionen-Batteriezellen wurden diese zunächst nach ein und derselben Prozedur charakterisiert (Eingangskapazitätsbestimmung). Anschließend wurden die Zellen unter definierten Bedingungen gelagert oder zyklisiert (vgl. Abbildung 3.1 Pfad 1).

3.3.1. Eingangskapazitätsbestimmung

Zunächst erfolgt eine 3-stündige Temperierung der Zelle in einer Klimakammer auf 23 °C. Anschließend wurde die Zelle vier Mal im Spannungsfenster von 3 V-4,1 V ge- und entladen. Ein Zyklus entspricht dem Laden der Zelle mit einem konstanten Strom (*constant current*, CC-Phase) mit 1C bis zum Erreichen einer definierten Ladeschlussspannung und einer darauffolgenden Konstantspannungsphase (*constant voltage*, CV-Phase) mit einer Reduzierung

des Stroms bis $C/20$. Nach einer 30-minütigen Pause, wurde die Zelle mit einer Konstanter Strom (CC)-Phase mit 1C bis zur Entladeschlussspannung entladen. Die Auswertung der Zellkapazität aus der Charakterisierung beinhaltet den Kapazitätswert aus dem dritten Zyklus.

3.3.2. Kalendarische Zelltests

Für die Untersuchung des Batteriezellenverhaltens bei Lagerung fanden kalendarische Zelltests innerhalb einer Klimakammer bei einer definierten Temperatur von 45 und 60 °C statt. Der individuell dafür einzustellende Lager-SoC von 50, 70 und 100 % der Batteriezelle wurde während der Zellcharakterisierung eingestellt. Dieser wurde dabei über den Ladungsdurchsatz bezogen auf die gemessene Kapazität angefahren. Die Lagerdauer betrug 30, 60 und 180 Tage. Die Zellen wurden während der Lagerung nicht nachgeladen. In regelmäßigen Abständen wurde die Spannung der Zellen überprüft um Selbstentladung der Zelle zu messen. In der Tabelle 3.2 sind die Bedingungen für die kalendarischen Zelltests dargestellt.

Tabelle 3.2.: Bedingungen der kalendarischen Zelltests.

Zell- bezeichnung	Alterungsparameter		
	Lagerdauer [d]	Lager-SoC [%]	Lagertemperatur [°C]
Kalendarisch1 (KA1)	30	100	60
Kalendarisch2 (KA2)	60	100	60
Kalendarisch3 (KA3)	180	70	60
Kalendarisch4 (KA4)	180	50	60
Kalendarisch5 (KA5)	180	100	60
Kalendarisch6 (KA6)	180	100	45

3.3.3. Zyklische Zelltests

Um das Verhalten einer Lithium-Ionen-Batteriezelle im Betrieb untersuchen zu können, wurden die Zellen zyklischen Alterungstests ausgesetzt. Diese erfolgen innerhalb einer Klimakammer bei einer definierten Temperatur. Vor Beginn der Zyklisierung wurden die Zellen drei Stunden temperiert. Die einzustellende Versuchstemperatur von 0, 23 und 45 °C, C-Rate sowie die Zyklenanzahl hängen dabei von den Versuchen ab. Die Bedingungen der zyklischen Zelltests sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3.: Bedingungen der zyklischen Zelltests.^a C-Rate beim Laden/Entladen der Zelle.

Zell- bezeichnung	Alterungsparameter		
	C-Rate ^a	Zyklen	T [°C]
Zyklisch1 (ZY1)	$4/\frac{1}{6}$	378	23
Zyklisch2 (ZY2)	$\frac{1}{6}/4$	1049	23
Zyklisch3 (ZY3)	1/1	1146	45
Zyklisch4 (ZY4)	1/1	1600	23
Zyklisch5 (ZY5)	1/1	920	10
Zyklisch6 (ZY6)	1/1	500	0
Zyklisch7 (ZY7)	1/1	890	23
Zyklisch8 (ZY8)	1/1	4200	23
Zyklisch9 (ZY9)	2/1	600	23
Zyklisch10 (ZY10)	3/1	255	23

Das Laden der Batterie während der Zyklisierung erfolgt dabei mit CC-Phase bis zur Ladeschlussspannung und einer anschließenden CV-Phase mit Reduzierung des Stroms bis C/20. Nach einer 10-minütigen Pause wurde die Zelle CC-Phase bis zur Entladeschlussspannung entladen. Nach einer erneuten 10-minütigen Pause konnte die Zelle wieder nach eben genanntem Prinzip geladen werden.

3.4. Alterung von CR3032-Knopfzellen

Um Erkenntnisse über die Alterung der einzelnen rückgebauten automotiven Elektrodenmaterialien ohne Einflussnahme der Gegenelektrode zu gewinnen, wurden Lieferzustandskathoden und auch einige Lieferzustandsanoden unter verschiedenen Bedingungen in Knopfzellen zyklisiert. Des Weiteren wurden unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien in Knopfzellen verbaut und ihr Alterungsverhalten untersucht. Im Folgenden wird zunächst die Zyklisierung von Kathoden und Anoden aus automotiven LIB beschrieben und im Anschluss die Zyklisierung von selbst hergestellten Elektrodenmaterialien erläutert.

3.4.1. Zyklische Kathodentests

Bevor die Zellen zyklisiert wurden, erfolgten bei allen Zellen zunächst eine Kapazitätsbestimmung und eine cyclovoltammetrische Messung mit jeweils 3 Zyklen. Das Vorgehen dieser beiden Methoden wird im Abschnitt 3.8.1 näher erläutert. Die Kathoden die die größte Kapazität aller getesteten Lieferzustandszellen besaßen, wurden für die Zyklisierung verwendet. Die Zyklisierung der Zellen erfolgte dabei zwischen 2,5 V und einer variablen oberen Spannungsgrenze. Die oberen Spannungsgrenzen sind gemeinsam mit den weiteren Versuchsparametern in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4.: Bedingungen für die Zyklisierung von Kathoden aus automotiven Lieferzustandsbatteriezellen. ^a C-Rate beim Laden/Entladen der Zelle. ^b Obere Spannungsgrenze.

Reihe/ Variierter Parameter	Abkürzung	Alterungsparameter			
		C-Rate ^a	T [°C]	Zyklen	U _{ob} ^b [V]
C-Rate Laden/Entladen	LE0,2	0,2/0,2	23	50	4,1
	LE0,5	0,5/0,5	23	50	4,1
	LE1,0	1,0/1,0	23	50	4,1
	LE1,5	1,5/1,5	23	50	4,1
C-Rate Laden	L0,5	0,5/0,2	23	50	4,1
	L1,0	1,0/0,2	23	50	4,1
	L1,5	1,5/0,2	23	50	4,1
C-Rate Entladen	E0,5	0,2/0,5	23	50	4,1
	E1,0	0,2/1,0	23	50	4,1
	E1,5	0,2/1,5	23	50	4,1
Temperatur	T10	1,0/1,0	10	50	4,1
	T23 (=LE1,0)	1,0/1,0	23	50	4,1
	T45	1,0/1,0	45	50	4,1
SoH	S1	1,0/1,0	23	20	4,1
	S2 (=LE1,0)	1,0/1,0	23	50	4,1
	S3	1,0/1,0	23	150	4,1
obere Spannungsgrenze	G1	1,0/1,0	23	50	3,9
	G2 (=LE1,0)	1,0/1,0	23	50	4,1
	G3	1,0/1,0	23	50	4,3
	G4	1,0/1,0	23	50	4,5

Das Laden der Zellen erfolgte bei allen Zellen mit CV-Phase (C/20), das Entladen ohne CV-Phase. Die elektrochemische Charakterisierung der Kathoden, die eine Kapazitätsmessung und ein Cyclovoltammogramm mit einschließt, wurde nach unterschiedlichen Zyklenanzahlen durchgeführt. Dabei wurde der Rhythmus 5-5-10-10-10-10 Zyklen (insgesamt 50 Zyklen) gewählt. Zur Verkürzung der Messzeit wurde die Anzahl der Zyklen der Kapazitätsbestimmung und der Cyclovoltammetrie-Messung auf jeweils einen Zyklus reduziert, da die Reversibilität der Lade- und Entladevorgänge bei Beginn der Zyklisierung bereits ausreichend hoch war. In einigen Zellen wurde bereits nach dem ersten Zyklus ein Cyclovoltammogramm gemessen, um festzustellen, ob Veränderungen im Cyclovoltammogramm bereits nach einem Zyklus auftraten. Zusätzlich wurde jeweils eine Zelle ohne Zwischen-Charakterisierung bei den meisten der in Tabelle 3.4 angegebenen Bedingungen zyklisiert.

Im Anschluss an die Zyklisierung wurden alle Zellen mit CV-Phase auf 3 V entladen und unter Schutzgasatmosphäre geöffnet. Die Kathode wurde anschließend entnommen, gewaschen und weiter mittels XRD und REM hinsichtlich Materialveränderungen charakterisiert.

Zyklisierung mit GITT Um Veränderungen des relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten durch Zyklisierung der Zellen festzustellen, wurden GITT-Messungen nach bestimmten Zyklenzahlen (Rhythmus 10-20-20 Zyklen) durchgeführt. Das Vorgehen dieser Methode wird im Abschnitt 3.8.1 näher erläutert. Es wurden insgesamt drei Zellen bei verschiedenen Temperaturen (10 °C, 23 °C, 45 °C) für die Zellen T10, T23 und T45 aus Tabelle 3.11 untersucht. Die Zellen wurden zwischen 2,5 V und 4,1 V mit einer C-Rate von jeweils 1C zyklisiert. Das Laden der Zellen erfolgte mit CV-Phase (C/20), das Entladen ohne CV-Phase.

3.4.2. Zyklische Anodentests

Bevor die Anoden in Knopfzellen zyklisiert wurden, erfolgte bei allen Zellen zunächst eine Kapazitätsbestimmung. Die Anoden die die größte Kapazität aller getesteten Lieferzustandszellen besaßen, wurden für die Zyklisierung verwendet. Die Zyklisierung der Zellen erfolgte dabei zwischen 0,2 – 2 V. Bei der Zyklisierung wurden unterschiedliche C-Raten bei einer Temperatur von 10 °C untersucht. Die Tabelle 3.5 umfasst die Bedingungen für die Zyklisierung der Lieferzustandsanode LZ3.

Tabelle 3.5.: Bedingungen für die Zyklisierung von Anoden aus automotiven Lieferzustandsbatteriezellen. ^a C-Rate beim Laden (LAD)/Entladen (ELA) der Zelle.

Reihe/ Variierter Parameter	Abkürzung	C-Rate (LAD/ELA) ^a
C-Rate Laden/Entladen	LE _a 0,5	0,5/0,5
	LE _a 0,75	0,75/0,75
	LE _a 1,0	1,0/1,0

Bei dieser Versuchsreihe wurde lediglich ein Alterungsparameter (C-Rate) variiert, da die genauen Anodenuntersuchungen mit verschiedenen Kohlenstoffmaterialien durchgeführt wurden.

Für den Vergleich verschiedener Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich ihrer Zyklenstabilität sowie der C-Ratenverträglichkeit wurden die Anodenhalbzellen bei einer Temperatur von 23 °C, nach den in Tabelle 3.6 aufgeführten Versuchsbedingungen, untersucht.

Tabelle 3.6.: Bedingungen für die Zyklisierung von Anoden aus verschiedenen Kohlenstoffaktivmaterialien. ^a C-Rate beim Laden (LAD)/Entladen (ELA) der Zelle.

Reihe/ Variierte Parameter	Abkürzung	C-Rate (LAD/ELA) ^a
C-Rate Laden/Entladen	LE _k 0, 1	0,1/0,1
	LE _k 0, 2	0,2/0,2
	LE _k 0, 25	0,25/0,25
	LE _k 0, 5	0,5/0,5
	LE _k 0, 75	0,75/0,75
	LE _k 1, 0	1,0/1,0
Zyklusstabilität	E _k 0, 5	0,5/0,5

Die Herstellung dieser Anoden wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

3.5. Elektrodenpräparation

Für den Vergleich unterschiedlicher Kenngrößen u.a. der Zyklusstabilität, der C-Ratenstabilität und der Oberflächenbeschaffenheit verschiedener Kohlenstoffe, wurden Anoden aus unterschiedlichen Aktivmaterialien im Labormaßstab hergestellt.

3.5.1. Rezeptur und Dispergierung

Die Anodenbeschichtung wurde aus den Aktivmaterialien (Soft-Carbon, Hard-Carbon, natürlichem Graphit und künstlichem Graphit), Leitruß und Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) als Binder im Lösungsmittel Wasser hergestellt. In Tabelle 3.7 sind die Ausgangsmaterialien und deren Gewichtsanteile im Festkörper der Elektrodenbeschichtung aufgeführt.

Tabelle 3.7.: Zusammensetzung der Standard-Anodenrezeptur für die Herstellung von unterschiedlichen Kohlenstoffelektroden.

Komponente	Bezeichnung	Gewichtsanteil im Festkörper [%]
Aktivmaterial	Soft-Carbon, Hard-Carbon, natürlicher, künstlicher Graphit	96
Leitfähigkeitsadditiv	Ruß	1
Binder	Carboxymethylcellulose (CMC)	2
Binder	Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	1

Für die Herstellung von Graphenelektroden hat die oben beschriebene Rezeptur zu keinem Erfolg geführt. Die Dispersion war klumpig und die Partikel ließen sich nicht vollständig dispergieren. Aus diesem Grund wurde Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder verwen-

det. In Tabelle 3.8 ist die Zusammensetzung der Anodenrezeptur für die Herstellung von Graphenelektroden dargestellt.

Tabelle 3.8.: Zusammensetzung der Anodenrezeptur für die Herstellung von Graphenelektroden. Standardrezeptur nach Empfehlung von VW-VARTA Microbattery^[154].

Komponente	Bezeichnung	Gewichtsanteil im Festkörper [%]
Aktivmaterial	Graphen	96
Leitfähigkeitsadditiv	Ruß	1
Binder	PVDF	3

Zur Erzeugung der Graphenbeschichtungsmasse wurde N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP) (Sigma-Aldrich) als Lösungsmittel zugegeben, um diese später auf die Trägerfolie applizieren zu können. Bei diesem Arbeitsschritt wurde zunächst der Binder mit einem Magnetrührer in NEP gelöst. Leitruß und Aktivmaterialien wurden nacheinander der Binderlösung hinzugefügt und mit einem Dissolver 4 h gerührt^[154]. Trotz problemlosen Dispergierens von Graphen in NEP waren größere Partikel und Agglomerate sichtbar, die auch nach längerer Rührdauer (1300 rpm) bestehen blieben. Die Elektrodenpaste war nur wenig viskos, ließ sich dennoch problemlos rakeln (Elektrodenbeschichtung).

3.5.2. Elektrodenbeschichtung

Nach Einstellung der Viskosität durch weitere Lösungsmittelzugabe wurden die Suspensionen mit den gewünschten Nassschichtdicken mit Hilfe eines Tischrakelgeräts auf eine Kupferfolie (Dicke 10 µm) appliziert. Die Anodenbeschichtungen wurden für mehrere Stunden bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die Elektroden wurden zur Herstellung von Halbzellen verwendet. Die Herstellung der Graphenelektroden erfolgte bei der Firma VW-Varta Microbattery in Ellwangen bei Aalen.

3.6. Zellpräparation

Im Folgenden wird die Vorbereitung des Elektrodenmaterials ausgehend von automotiven Lithium-Ionen-Batteriezellen erläutert. Zunächst wird die Öffnung der prismatischen Zellen im Unterabschnitt 3.6.1 beschrieben. Erst hiernach kann der Elektrodenwickel entnommen und das Material weiter verarbeitet werden. Anschließend wird der Verbau des Elektrodenmaterials in Knopfzellen im Unterabschnitt 3.6.2 nähergebracht. In Knopfzellen kann das Material elektrochemisch analysiert und zyklischen Alterungstests unterzogen werden. Nach dem Betrieb in Knopfzellen wird im Unterabschnitt 3.6.3 die Öffnung von Knopfzellen beschrieben. Außerdem kann das Elektrodenmaterial mit Hilfe eines Ionenstrahlschneideverfahrens für die Materialanalyse vorbereitet werden. Dieses Vorgehen wird im Unterabschnitt 3.6.4 beschrieben.

3.6.1. Öffnung von PHEV2-Zellen

Um Degradation durch Luftkontakt der prismatischen Zellen zu vermeiden, wurden die Zellen in einer argongefüllten Glovebox geöffnet. Das Gehäuse der prismatischen Zellen wurde dafür außerhalb der Glovebox gelockert. In der Glovebox wurde dann der von den beiden senkrecht verlaufenden Linien eingeschlossene Streifen des Aluminiumgehäuses mit einer Zange abgehebelt und entfernt. Die Zange wurde dann definiert eingesetzt, sodass der von den waagrecht verlaufenden Linien eingeschlossene Streifen abgedreht werden konnten. Das Gehäuse wurde in zwei Teile geteilt und der Zellwickel konnte entnommen werden. Anschließend wurden die Stromsammelr vom Wickel getrennt und in je 50 cm langen Einzelabschnitte abgewickelt. Für nachfolgende Untersuchungen an Knopfzellen wurde die Mitte des Zellwickels (vgl Abb. A.1) verwendet.

3.6.2. Knopfzellbau

Für die elektrochemische Vermessung der einzelnen Elektroden wurden diese gegen eine Lithiumelektrode in einer Knopfzelle verbaut getestet. Die Komponenten einer solchen Halbzelle sind in Abbildung 3.2 in der Reihenfolge des Einbaus von rechts nach links dargestellt. Alle metallischen Komponenten bestehen aus Edelstahl.

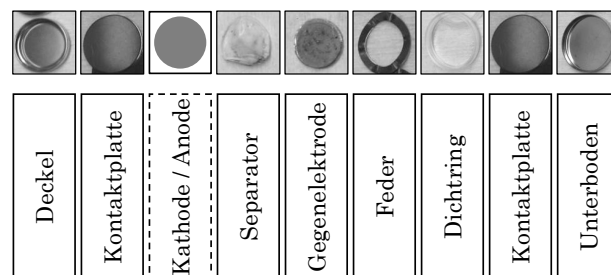


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau einer Knopfzelle. Die Komponenten sind in der Reihenfolge des Einbaus von rechts nach links zu lesen.

Als Gegenelektrode diente immer Lithiummetall (*Alfa Aesar* 99,9%), das unmittelbar vor der Verwendung mittels Skalpell oberflächlich gereinigt und auf einen Durchmesser von 15 mm mittels eines EL-Cut Stanzeisens der Firma EL-CELL aus den großen Lithiumblättern ausgestanzt wurde. Das Anoden- oder Kathodenmaterial diente als Arbeitselektrode. Die Elektrodenmaterialien wurden, sofern nicht anderweitig angegeben, ohne Waschvorgang unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox gehandhabt. Dazu wurde das Aktivmaterial auf einer Seite zunächst mit *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) befeuchtet und anschließend unter Verwendung eines Keramikmessers entfernt. Auf diese Weise wurde der Stromableiter auf einer Seite der Elektrode freigelegt. Die Elektroden wurden ebenfalls auf einen Durchmesser von 15 mm ausgestanzt. Der Separator wurde in einem Durchmesser von 18 mm verwendet. Die Zellen wurden mit 70 μ l Elektrolyt (3.13) befüllt bevor sie innerhalb der Glovebox mittels

einer Handpresse verpresst und zusätzlich außerhalb der Glovebox unter Verwendung einer hydraulischen Presse und einem definiertem Druck von 150 bar nachverpresst wurden. Direkt im Anschluss wurden die Zellen in das Batterie-Testsystem eingebaut.

3.6.3. Öffnung von CR3032-Knopfzellen

Einige Knopfzellen wurde nach Beendigung der Tests geöffnet, um weitergehende Untersuchungen an den Elektroden vorzunehmen. Die Zellen wurden in die Glovebox eingeschleust und darin vorsichtig mittels eines Crimpers geöffnet. Das Elektrodenmaterial wurde aus der Zelle entfernt und anschließend durch Waschen mit Dimethylcarbonat (DMC) von Elektrolytresten befreit. Der Waschvorgang wurde dreimal wiederholt.

3.6.4. Ionenstrahlschneiden der Elektroden für REM

Mit dem Ziel eine Querschnittsfläche durch Materialabtrag freizulegen, wurden Anoden und Kathoden in Richtung der Flächennormalen in einem Ionenstrahlschneidegerät des Typ Hitachi IM4000 mittels eines Argon-Ionenstrahls bestrahlt. Gemäß Abbildung 3.3 wurde die Elektrode in einem Probenhalter fixiert, sodass der abzutragende Bereich über eine Titanmaske überstand.

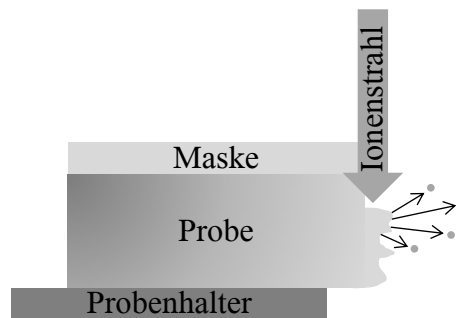


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Probenanordnung bei dem Ionenstrahlschneiden zur Erzeugung von Elektrodenquerschnitten.

Mit einer Beschleunigungsspannung von 4 kV wurden die in einer Penning-Ionenquelle erzeugten Argonionen vier Stunden auf die Kathodenproben und 7 Stunden auf die Anodenproben mit einer Entladespannung von 1,5 kV beschleunigt. Die eingestellte Spannung verhindert das Rotglühen des Elektrodenmaterials und minimiert die einhergehende thermische Belastung.

3.7. Verwendete Materialien

3.7.1. Elektroden

Elektroden aus PHEV2-Zellen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NMC-Kathodenmaterialien mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}$ und Graphitanodenmaterialien sind in der Tabelle 3.9 dargestellt.

Tabelle 3.9.: Verwendete Anoden- und Kathodenmaterialien aus automotiven Vollzellen.

^a Lagerdauer. ^b SoC bei der Lagerung der Zelle. ^c C-Rate beim Laden/Entladen der Zelle. ^d Zellcharge (Nr. der Charge/Jahr)

Zellbezeichnung	Alterung	Alterungsparameter					Charge ^d	verwendete Elektrode
		t^a [d]	SoC ^b [%]	T [°C]	C-Rate ^c	Zyklen		
LZ1	-	-	-	-	-	-	1/2013	A / K
LZ2	-	-	-	-	-	-	3/2013	A / K
LZ3	-	-	-	-	-	-	2/2014	A / K
KA1	kal.	30	100	60	-	-	1/2012	K
KA2	kal.	60	100	60	-	-	1/2012	K
KA3	kal.	180	70	60	-	-	1/2012	A / K
KA4	kal.	180	50	60	-	-	1/2012	A / K
KA5	kal.	180	100	60	-	-	1/2012	A / K
KA6	kal.	180	100	45	-	-	1/2013	K
ZY1	zyk.	-	-	23	$4/\frac{1}{6}$	378	2/2013	A / K
ZY2	zyk.	-	-	23	$\frac{1}{6}/4$	1049	2/2013	A / K
ZY3	zyk.	-	-	45	1/1	1146	3/2014	A / K
ZY4	zyk.	-	-	23	1/1	1600	3/2014	A / K
ZY5	zyk.	-	-	10	1/1	920	3/2014	A / K
ZY6	zyk.	-	-	0	1/1	500	3/2014	A / K
ZY7	zyk.	-	-	23	1/1	800	3/2014	K
ZY8	zyk.	-	-	23	1/1	4200	3/2014	K
ZY9	zyk.	-	-	23	2/1	600	1/2015	A / K
ZY10	zyk.	-	-	23	3/1	255	1/2015	A / K

Unterschieden wurden die Elektroden nach der Art der zuvor in den automobilen Vollzellen durchgeführten Alterungstests (kalendarisch oder zyklisch vgl. Abschnitt 3.3). Alle Batteriezellen wurden vom gleichen Hersteller produziert, doch zu unterschiedlichen Zeitpunkten geliefert. Der Lieferzeitpunkt ist in der Spalte «Charge» aufgeführt. Die letzte Spalte aus Tabelle 3.9 gibt Auskunft darüber, ob die Anodenelektrode oder die Kathodenelektrode oder beide Elektroden aus der automotiven Vollzelle für die Alterungsuntersuchungen verwendet wurden.

Die Elektrodenmaterialien wurden außerdem in verschiedene Alterungsreihen unterteilt, in denen sich jeweils ein Alterungsparameter ändert. Einige der Materialien waren Bestandteil

3. Materialien und Methoden

mehrerer Reihen. Einen genauen Überblick über die Zusammensetzung dieser Alterungsreihen für die kalendarische Alterung mit den variierten Alterungsparametern gibt Tabelle 3.10.

Tabelle 3.10.: Zusammensetzung der Alterungsreihen, kalendarisch gealterte Elektrodenmaterialien. ^a Lagerdauer. ^b SoC bei der Lagerung der Zelle.

Reihe	Zellbezeichnung	Alterungsparameter			verwendete Elektrode
		t^a [d]	SoC ^b [%]	T [°C]	
SoH	KA1	30	100	60	K
	KA2	60	100	60	K
	KA3	180	100	60	K
SoC	KA3	180	70	60	A / K
	KA4	180	50	60	A / K
	KA5	180	100	60	A / K
T	KA3	180	100	60	K
	KA6	180	100	45	K

Unterschieden wird hierbei zwischen der SoH-, SoC, und der Temperaturreihe. In den jeweiligen Reihen wurde lediglich ein Parameter variiert.

Die Alterungsreihen der zyklischen Alterung sind in Tabelle 3.11 dargestellt.

Tabelle 3.11.: Zusammensetzung der Alterungsreihen, zyklisch gealterte Elektrodenmaterialien.

^a C-Rate beim Laden/Entladen der Zelle.

Reihe	Teilreihe	Zellbezeichnung	Alterungsparameter			verwendete Elektrode
			T [°C]	C-Rate ^a	Zyklen	
T		ZY3	45	1/1	1146	A / K
		ZY4	23	1/1	1600	A / K
		ZY5	10	1/1	920	A / K
		ZY6	0	1/1	500	A / K
C-Rate	A	ZY1	23	$4/\frac{1}{6}$	378	A / K
	A	ZY2	23	$\frac{1}{6}/4$	1049	A / K
	B	ZY4	23	1/1	1600	A / K
	B	ZY9	23	2/1	600	K
	B	ZY10	23	3/1	255	K
SoH		ZY4	23	1/1	1600	A / K
		ZY7	23	1/1	800	A / K
		ZY8	23	1/1	4200	A / K

Unterschieden wird hierbei zwischen der Zyklisiertemperatur, der C-Rate und dem SoH. In den jeweiligen Reihen wurde lediglich ein Parameter variiert. Eine Besonderheit der C-Ratenreihe ist die Differenzierung in die Zellen, die schnell ge- und entladen (Teilreihe A)

wurden und den Zelle, die lediglich in ihrer Laderate variiert wurden (Teilreihe B).

Elektroden aus selbst hergestellten Kohlenstoffmaterialien

Die in der Arbeit hergestellten kohlenstoffhaltigen Anodenmaterialien sind mit ihrer der theoretisch möglichen Kapazität und der Angabe zu der Ordnung der Struktur in der Tabelle 3.12 dargestellt.

Tabelle 3.12.: Auflistung der in der Arbeit hergestellten Kohlenstoffanodenmaterialien unter Angabe des Herstellers, der theoretischen Kapazität und ihrer Ordnung der Struktur^[155].

Hersteller	Kohlenstoff	Theoretische Kapazität ^[155] [Ah kg ⁻¹]	Struktur
Hitachi Chemicals	Soft-Carbon	250	geringe Ordnung
Sumitomo Bakelite	Hard-Carbon	200	ungeordnet
Hitachi Chemical	Natürlicher Graphit	375	geordnetes Schichtgitter
Hitachi Chemical	Künstlicher Graphit	325	geordnetes Schichtgitter
Cabot	Graphen	x	geordnet

3.7.2. Separator

In den Knopfzellen wurde ein Celgard 2500-Separator verwendet. Dabei handelt es sich um eine 25 µm dünne, mikroporöse Polypropylen-Membran, die sich unter anderem durch die homogene Porenverteilung sowie die sehr gute chemische und thermische Beständigkeit auszeichnet. Der Separator wurde in einem Durchmesser von 18 mm verwendet. Die Separatoren wurden mittels einer Handhebelstanze aus zwei übereinander liegenden Celgard 2500-Folien ausgestanzt, über Nacht bei 60 °C im Vakuum getrocknet und anschließend in die Glovebox eingeschleust.

3.7.3. Elektrolyt

Die Bestandteile des in den Knopfzellen eingesetzten Elektrolyten sowie dessen Aufgaben sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

Tabelle 3.13.: Bestandteile des verwendeten Elektrolyten. Massen- und Stoffmengenangaben sind auf einen Ansatz von 10 g berechnet.

Substanz	Abkürzung	Aufgabe	w [%]	m [g]	n [mmol]
Dimethylcarbonat	DMC	Lösemittel	31,63	3,163	35,1
Ethylmethylcarbonat	EMC	Lösemittel	26,28	2,628	29,8
Ethylencarbonat	EC	Lösemittel	26,28	2,628	25,2
Phenylcyclohexan	CHB	Additiv	2,41	0,241	1,5
Lithiumhexafluorophosphat	LFP	Leitsalz	13,39	1,339	8,8

Der Elektrolyt wurde durch Mischen der in Tabelle 3.13 aufgeführten Substanzen hergestellt und bis zur Verwendung in der Glovebox gelagert.

3.8. Charakterisierungsmethoden

3.8.1. Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: Kapazitätsbestimmung (KAP), C-Raten-Test, Cyklovoltammetrie (CV), Galvanostatische Titrationsmessung (GITT), Zyklisierung mit Kapazitätsbestimmung und CV, sowie Zyklisierung mit GITT. Alle Untersuchungen wurden in Halbzellen durchgeführt, um den Einfluss der Alterung auf eine Elektrode beschränken zu können.

Kapazitätstest (Kapa-Test) Zur Bestimmung der Kapazität der jeweiligen Elektrode wurde die Zelle zunächst mit C/20 auf eine definierte Spannung $U_{AM_{oben}}$ (obere Spannungsgrenze des Aktivmaterials) geladen und nach einer halbstündigen Pause mit C/100 nachgeladen. Nach weiteren 30 min Pause wurde die Zelle vier Mal mit C/10 auf $U_{AM_{unten}}$ (untere Spannungsgrenze des Aktivmaterials) entladen und wieder mit C/10 geladen, wobei nach jedem Lade- oder Enladevorgang eine halbstündige Pause in das Programm integriert war. Für die Kathoden lag die obere Spannungsgrenze $U_{AM_{oben}}$ bei 4,10 V und die untere Spannungsgrenze $U_{AM_{unten}}$ bei 3 V. Für die Anoden lag die obere Spannungsgrenze $U_{AM_{oben}}$ bei 2,0 V und die untere Spannungsgrenze $U_{AM_{unten}}$ bei 0,02 V. Während der Pausen sank die Spannung der Kathode nach dem Laden von 4,10 V auf ca. 4,08 V und stieg von 0,02 V auf 0,05 V seitens der Anode an. Nach dem Entladen stieg die Spannung von 3 V auf ca. 3,60 V bis 3,70 V bei der Kathode an und sank auf Seiten der Anode von 2,0 V auf 1,78 V ab. Die ungefähre Kapazität der Elektrode, die zur Berechnung des anzulegenden Stroms notwendig ist, kann als Masse der Elektrode unter Verwendung der folgenden Formel berechnet werden:

$$C_N = Q_{AM}(m_{EI} - r_{EI}^2 \cdot \pi \cdot l_{Ab} \cdot \rho_{Ab})$$

C_N	Nennkapazität	
Q_{AM}	Spez. Aktivität des AM	
m_{EI}	Masse der Elektrode	
r_{EI}	Radius der Elektrode	(3.1)
m_{EI}	Dicke des Ableiters	
ρ_{Ab}	Dichte des Ableiters	

Bei jeder Elektrode wurde zunächst die Kapazität wie zuvor beschrieben bestimmt, bevor weitere Messungen durchgeführt wurden. Als Kapazität wird im weiteren Verlauf immer die im letzten Entlade-Zyklus entnommene Ladungsmenge angegeben. Es wurden für jedes Elektrodenmaterial mindestens sechs Kapazitätsbestimmungen durchgeführt, dabei wurde für jede Kapazitätsmessung eine neue Zelle mit einer neuen Elektrode verwendet. Der Gesundheitszustand der Elektroden, im weiteren Verlauf als Anoden- bzw. Kathoden-SoH bezeichnet,

wurde nach der folgenden Formel am Beispiel der Kathode berechnet:

$$\text{Kathoden-SoH [\%]} = \frac{C_K}{C_{\text{LZ3,K}}} \cdot 100\% \quad \begin{array}{ll} C_K & \text{Kathodenkapazität} \\ C_{\text{LZ3}} & \text{Kapa. LZ3-Kathode} \end{array} \quad (3.2)$$

Die Lieferzustandskathode LZ3 wurde als Bezugspunkt ausgewählt, da diese die höchste Kapazität aller untersuchten Lieferzustandselektroden aufwies. Der Fehler des Anoden- bzw. Kathoden-SoHs wurde unter Verwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet.

Cyclovoltammetrie (CV) Die Cyclovoltammetrie ist bei der Charakterisierung von Batterien eine häufig angewandte Methode, um Redoxreaktionen und andere Elektrodenprozesse untersuchen zu können sowie um Informationen über deren Reversibilität zu gewinnen^[22]. Es handelt sich hierbei um eine potentiodynamische Methode, die durch die Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode und der Registrierung des resultierenden Strom-Potential-Diagramms charakterisiert ist. Diese Strom-Spannungs-Beziehung wird als Voltammogramm bezeichnet.

Die Einlagerung der Lithium-Atome in das Graphit erfolgt in einem Potentialbereich zwischen 0,025 V und 0,3 V gegen Lithium. Elektrochemische Zellen mit Graphit-Anoden zeichnen sich daher durch eine nahezu konstante Entladespannung und eine hohe nutzbare Kapazität aus.

Sowohl für die Anoden als auch für die Kathoden wurden zunächst die optimalen Scanraten für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme bestimmt. Dazu wurde eine Lieferzustandskathode (LZ3) im Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 4,7 V mit unterschiedlichen Scanraten von $5 \mu\text{V s}^{-1}$ bis $100 \mu\text{V s}^{-1}$ und eine Lieferzustandsanode zwischen 0,025 V und 0,3 V mit Scanraten von $4 \mu\text{V s}^{-1}$ bis $20 \mu\text{V s}^{-1}$ vermessen. Für die Zuordnung der Peakbereiche der Anode wurden Spannungsbereiche von 0,025 V \rightarrow 0,135 V, 0,075 V \rightarrow 0,19 V und 0,19 V \rightarrow 0,3 V vermessen. Für alle Messungen wurde der gesamte Spannungsbereich von 0,025 V und 0,3 V mit einer Scanrate von $4 \mu\text{V s}^{-1}$ gewählt. Die Vermessung der hergestellten Kohlenstoffanoden erfolgte mit denselben Parametern. Auch die Cyclovoltammogramme der Kathode wurden unter Verwendung sehr geringer Scangeschwindigkeiten von aufgenommen, da die Diffusionsvorgänge in NMC-Kathodenmaterialien sehr langsam sind^[22,156,157] und somit die Redoxvorgänge bei hohen Scangeschwindigkeiten erst zeitlich versetzt ablaufen bzw. bei höheren (Oxidation) oder niedrigeren Potentialen (Reduktion) stattfinden. Für alle CV-Messungen der Kathoden wurde der Spannungsbereich auf 3,4 V und 4,1 V verkleinert und eine Scanrate von $10 \mu\text{V s}^{-1}$ gewählt. Bei sämtlichen Messungen wurde zunächst in Vorwärtsrichtung (3,4 V \rightarrow 4,1 V) gescannt, sodass zuerst Oxidationsvorgänge, die sich durch positive Ströme auszeichnen, identifiziert werden konnten. Anschließend wurde der Rückwärtsscan (4,1 V \rightarrow 3,4 V) ausgeführt, bei dem Reduktionsvorgänge nachgewiesen werden konnten. Es wurden insgesamt drei Scanzyklen pro Messung durchgeführt.

Tabelle 3.14.: Bedingungen für den Spannungsbereich und die Scangeschwindigkeit bei CV-Messungen an unterschiedlichen Elektroden.

Elektrode	Spannungsbereich [V]	Scangeschwindigkeit [$\mu\text{V s}^{-1}$]
Anoden (vgl. Tab. 3.9, 3.5)	0,025→0,135	4, 20
	0,075→0,19	4, 20
	0,19→0,3	4, 20
	0,025→0,3	4
Kohlenstoffanoden (vgl. Tab. 3.6)	0,025→0,3	4
Kathoden (vgl. Tab. 3.9, 3.4)	3,0→4,7	5→100
	3,0→4,7	5→100
Vollzellen	2,5→4,1	100

C-Raten-Test Die Strombelastung unter Variation der C-Rate lässt eine definierte Einstellung von Zuständen zu. Hierbei wird mit unterschiedlichen C-Raten die Zelle vollständig geladung und entladen. Der hierbei resultierende zeitliche Aufwand ist gegenüber einem Cyclovoltammogramm wesentlich erhöht. Das Elektrodenverhalten unter Stromfluss lässt sich hiermit jedoch zum Vergleich von Aktivmaterialien, Temperatureinflüssen und Auswirkungen der Elektrodendicke besonders gut beobachten. Die Kathoden wurden mit den C-Raten aus Tabelle 3.9, 3.4 geladung und entladen. Die C-Raten der Anoden sind in den Tabellen 3.9, 3.5 und 3.6 zusammengefasst.

Open circuit Potential (OCV) -Messung Die außenstromlose Potentailrelaxation (open circuit voltage, OCV) wurde für die Vollzelle sowie die einzelnen Elektroden in Halbzellen mit einer Stromrate von C/100 vermessen. Die OCV-Messung erfolgte durch schrittweise Abfahren des kompletten SoC-Bereichs. Hierbei wurden die OCV-Werte nach einer bestimmten Relaxationszeit an den verschiedenen SoC-Punkten gemessen.

Differentielle Spannungsanalyse (DVA) Die Ableitung der Spannung U nach der Ladungsmenge Q ist die differentielle Spannung DV (differential voltage):

$$DV = \frac{dU}{dQ} \quad (3.3)$$

Die DV entspricht somit der Steigung des entsprechenden Spannungsprofils und wird für die differentielle Spannungsanalyse (DVA) gegen die Ladungsmenge aufgetragen. Mit dieser Methode kann das Phasenverhalten von Elektroden anschaulich dargestellt werden. Hierbei sind Spannungsplateaus (Phasengleichgewichte) als Minima in der DVA dargestellt und Spannungsänderungen (Phasenübergänge) als Maxima bzw. als Peaks in der DVA erkennbar. Die Kapazität der jeweiligen Interkalationsstufe entspricht dabei dem Abstand zwischen zwei Peaks. Hierfür wurde eine OCV-Kennlinie mit einer Stromrate von C/100 abgefahren und

daraus die DV bestimmt.

Galvanostatic intermittent titration technique (GITT) Die galvanostatische intermetrierende Titrationstechnik bietet durch Kombination von coulometrischer Titration und Relaxationsphasen die Möglichkeit, sowohl thermodynamische als auch kinetische Informationen zu erhalten. Zur Bestimmung des relativen Diffusionskoeffizienten von Lithiumionen in Kathodenmaterialien wurde die galvanostatische intermetrierende Titrationstechnik verwendet. Für alle GITT-Messungen wurde eine Stromrate von $C/10$ gewählt, pro Strompuls erfolgte eine Ladung/Entladung der Zelle um 5 % der zuvor bestimmten Kapazität (5 %-SoC-Schritte). Auf jeden Strompuls folgte eine Pause von 190 min Dauer. Diese Parameter wurde für GITT-Messungen an verwendeten Kathodenmaterialien als geeignet ermittelt^[158].

Eine typische GITT-Messung besteht aus einer Serie von Strompulsen, jeweils gefolgt von einer Relaxationszeit. Die Länge eines solchen Strompulses kann entweder zeitlich begrenzt sein oder durch Erreichen eines bestimmten SoCs bestimmt werden. Während der gesamten Messung wurde die Spannung der Zelle aufgezeichnet. Im Laufe eines positiven Strompulses wurde zunächst ein Potentialsprung beobachtet, bevor das Potential im Anschluss langsamer zunimmt (Abbildung 3.4).

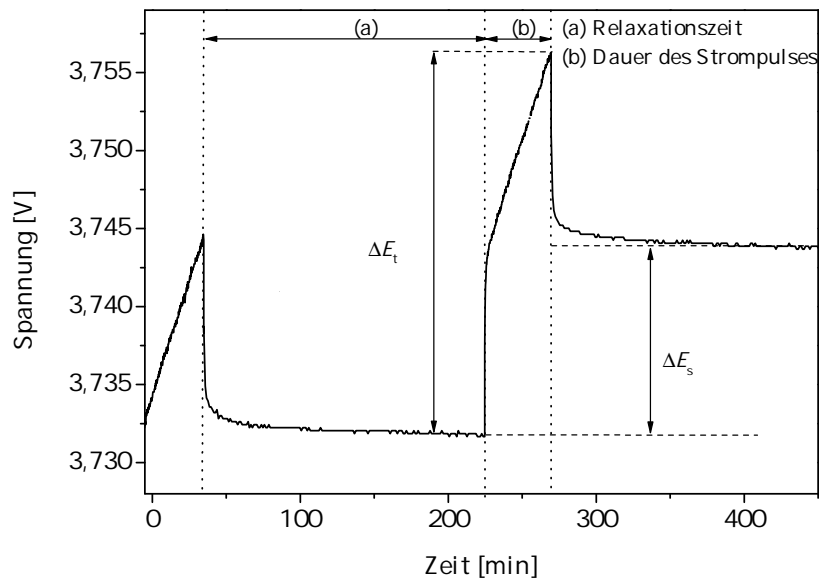


Abbildung 3.4.: Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Zeit während einer GITT-Messung wobei (a) die Relaxationszeit und (b) die Dauer des Strompulses beschreibt. ΔE_s ist die Spannungsdifferenz der Ruhespannung nach den Pulsen n und $n + 1$, ΔE_t ist der Spannungssprung während eines Pulses.

Sobald kein Strom mehr fließt, z.B. während der Relaxationszeit, nimmt das Potential wieder ab, zunächst sprunghaft, anschließend langsamer. In der Relaxationszeit laufen weiterhin Diffusionsvorgänge ab, die solange andauern, bis die Zusammensetzung der Elektrode homogen ist und der OCV der Zelle erreicht ist.

3. Materialien und Methoden

Zur Auswertung werden die in Abbildung 3.4 eingezeichneten Größen ΔE_s , die Spannungsdifferenz der Ruhespannung nach den Pulsen n und $n + 1$ und ΔE_t , der Spannungssprung während eines Pulses, herangezogen. Der relative Diffusionskoeffizient der Lithiumionen D_{rel} wurde unter Verwendung der folgenden Beziehung berechnet:

$$D_0 = \underbrace{\frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{nV_m}{S} \right)^2}_{\text{konstant}} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad \begin{array}{ll} \tau & \text{Strompulsdauer} \\ n & \text{Stoffmenge des AM} \end{array} \quad (3.4)$$

Der vordere Term kann nicht genau bestimmt werden, da die elektroden- bzw. stoffspezifischen Größen n , das molare Elektrodenvolumen V_m in mL g^{-1} und der Kontaktfläche der Elektrode und dem Elektrolyten S nicht bekannt sind. Da diese jedoch annähernd gleich für alle gealterten Elektroden sind, können die relativen Diffusionskoeffizienten zum Vergleich der einzelnen Materialien herangezogen werden.

Auch bezogen auf den Diffusionskoeffizient kann ein SoH des Kathodenmaterials angegeben werden, der im weiteren Verlauf als $\text{SoH}(\text{Diff})$ bezeichnet und wie folgt berechnet werden kann:

$$\text{SoH}(\text{Diff}) [\%] = \frac{D_{\text{rel}}(K)}{D_{\text{rel}}(\text{LZ3})} \cdot 100 \% \quad (3.5)$$

$D_{\text{rel}}(K)$ = rel. Diffusionskoeffizient der Kathode K

$D_{\text{rel}}(\text{LZ3})$ = rel. Diffusionskoeffizient der Lieferzustandskathode LZ3

Der SoH bezogen auf den Diffusionskoeffizienten der Kathode $\text{SoH}(\text{Diff})$ ergibt sich dabei aus dem Quotienten des relativen Diffusionskoeffizienten der Kathode und dem relativen Diffusionskoeffizienten der Lieferzustandskathode LZ3.

3.8.2. Materialanalytik

Spektroskopische Analysemethoden ermöglichen das Erkennen von Materialveränderungen durch Alterung und führen zu einem Verständnis der Schädigungsmechanismen. Als die beiden zentralen in der Dissertation verwendeten Analysemethoden werden die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) und auf Seiten der Kathode die Röntgendiffraktometrie (XRD) definiert. In dem folgenden Abschnitt werden die Methoden Ramanspektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Stickstoffadsorptionsmessung und die optische Atomemissionsspektrometrie vorgestellt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) Die Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) wurde eingesetzt, um die Mikrostruktur der Elektroden zu untersuchen^[159]. Bei dieser zerstörungsfreien Analysemethode wird durch eine Elektronenkanone

ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch elektromagnetische Linsen fokussiert auf die Probe gelenkt wird. Dabei treten sowohl elastische Streuung als auch inelastische Streuung auf^[159]. Im Falle der elastischen Streuung wird ein Teil der Elektronen in der Materie nur abgelenkt und tritt mit der ursprünglichen Energie wieder aus der Probenoberfläche aus. Die dabei austretenden Elektronen werden als Rückstreuелеktronen bezeichnet. Bei der inelastischen Streuung entstehen durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe eine Reihe weiterer Emissionsprodukte, die alle eine deutlich niedrigere Energie als die Primärelektronen besitzen. Die beim Auftreffen des Elektronenstrahls in der Probe ablaufenden Prozesse zeigt Abbildung 3.5.

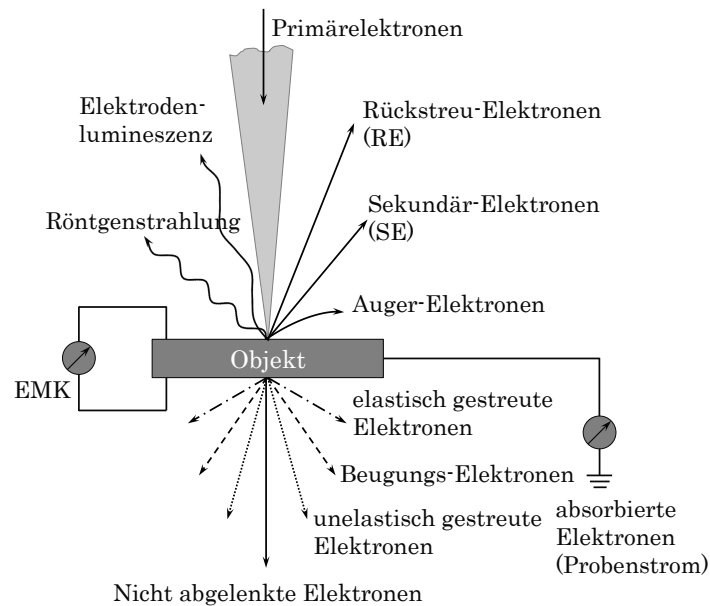


Abbildung 3.5.: Emissionsprodukte bei Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einer Probe. Nur bei ausreichend dünnen Proben treten Elektronen auch auf der anderen Seite des Objektes wieder aus (transmittierte Elektronen). Eigene Darstellung in Anlehnung an^[159].

In einem REM werden die Sekundärelektronen (SE) detektiert, die durch Stoßionisation in der Probe entstehen^[159]. Sekundärelektronen besitzen nur eine geringe Reichweite (1 bis 10 nm) in der Materie und können somit nur den Detektor erreichen, wenn sie in oberflächennahen Bereichen erzeugt wurden^[159].

Für die elektronenmikroskopische Charakterisierung der Elektrodenmorphologie und der Aktivmaterialbewertung wurde das Feldemissionselektronenmikroskop Gemini SUPRA 40VP der Firma Zeiss verwendet. Nach dem Prinzip der REM wird zur Bildgebung das rasterartige Abtasten der Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl genutzt. Bei den in der vorliegenden Arbeit gezeigten elektromikroskopischen Aufnahmen, handelt es sich um Bilder, die mit Sekundärelektronen aufgenommen wurden, die oberflächengraphischen Kontrast bieten. Neben einer Auflösung von bis zu < 10 nm, ermöglicht diese Methode auch

bei porösen Strukturen einer Kompositelektrode eine durchgehend scharfe Abbildung^[160]. Sämtliche Aufnahmen erfolgten bei einem Arbeitsabstand von 12 mm zwischen Elektronenquelle und Probe mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Es wurden Aufnahmen in den Vergrößerungen 1:500, 1:1000, 1:3000, 1:5000 und 1:10000 gemacht.

Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wird für die Bestimmung der Materialkomposition in Form von Punkt- und Mappingmessungen, oft im Zusammenhang mit einem Rasterelektronenmikroskop, verwendet. Die Methode basiert auf der spektralen Analyse der von der Probe durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl ausgesendeten charakteristischen Röntgenstrahlung. Dabei wurde die Probe mit hochenergetischen Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Arbeitsabstand von 12 mm bestrahlt. Die Messungen wurden dabei mittels eines Siliziumdrift-EDX-Detektors vom Typ Oxford X-MaxN durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie (XRD) Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, *X-ray diffraction*) können die Phase sowie die Kristallstruktur einer Verbindung bestimmt werden. Die Grundlage dieser Technik ist, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der Atomabstände von wenigen Ångström liegt. Röntgenstrahlung kann beim Auftreffen auf ein Atom entweder an diesem gebeugt oder von ihm absorbiert werden^[161]. In kristallinen Materialien sind die Atome bzw. Ionen periodisch angeordnet, sodass die Beugung der Röntgenstrahlung hier an Netzebenen stattfindet. Eine konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen kommt nur dann zustande, wenn die Röntgenstrahlen der Strahlenquelle unter einem bestimmten Winkel θ auf die Netzebenen treffen:

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (3.6)$$

mit : θ = Winkel, bei dem konstruktive Interferenz auftritt, n = ganze, natürliche Zahl, λ = Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung, d_{hkl} = Netzebenenabstand.

Die (Einstrahl-)Winkel, bei denen die gebeugten Röntgenstrahlen konstruktiv interferieren und somit Röntgenreflexe auftreten, sind folglich von der Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung und den Netzebenenabständen abhängig.

Mit dem Ziel der Bestimmung von kristallinen Eigenschaften und Kristallphasen an NMC-Kathodenelektroden wurde die Röntgendiffraktometrie für alle in der Tabelle 3.9 angegebenen Kathoden verwendet. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem D8 ADVANCE der Firma Bruker aufgenommen. Die Messung erfolgte direkt an den Knopfzell-Elektroden, die durch Knetmasse auf einen Kunststoff-Probenenträger aufgebracht wurden. Die Knetmasse diente zum „Höhen“-ausgleich, da die Elektroden zum Teil stark gebogen waren. Jeweils eine

der vorgealterten Elektroden wurde vor der Messung vollständig entladen. Dies erfolgte in Knopfzellen mit einer Lithium-Anode. Jede Zelle wurde zunächst galvanostatisch mit C/10 auf 4,1 V geladen und nach einer halbstündigen Pause galvanostatisch mit C/10 auf 3,0 V entladen. In den Entladevorgang war zusätzlich eine CV-Phase integriert. Etwa drei Stunden nach dem Ende des Entladevorgangs wurde die Zelle in der *Glovebox* geöffnet. Die Kathode wurde der Zelle entnommen und dreimal mit DMC gewaschen. Die gewaschenen Elektroden wurden ausgeschleust und an Luft vermessen.

Die Gitterparameter wurden mit dem Programm TOPAS unter Verwendung der Rietveld-Methode bestimmt. Die Reflexlagen- und intensitäten wurden der PDF (*engl. powder diffraction file*)-Karte #00-056-0147 entnommen. Die Zuordnung der Reflexe zu den Netzebenen wurde nach Yabuuchi und Ohzuku^[162] durchgeführt.

Ramanspektroskopie (Raman) Sobald eine Probe mit monofrequenter Strahlung im sichtbaren oder IR-Bereich durch einen Laser angeregt wird, resultieren Ramanspektren. Diese Spektren beinhalten drei Arten gestreuter Strahlung: die Rayleigh, die Stokes- und die anti-Stokes-Strahlung. Während die sogenannte Rayleigh-Strahlung aufgrund der Tatsache, dass sie eine der anregenden Quelle identische Wellenlänge aufweist (elastische Streuung) und damit die intensivste der drei Strahlungen darstellt, handelt es sich bei der Stokes- und der Anti-Stokes-Streuung um inelastische Streuvorgänge^[163,164]. Hierbei hat das Streulicht eine kleinere (Stokes) bzw. eine größere (Anti-Stokes) Frequenz als das Erregerlicht^[163,164]. Die schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung in Abbildung 3.6 zeigt die drei möglichen Wechselwirkungen der Stoßvorgänge zwischen Licht und Materie.

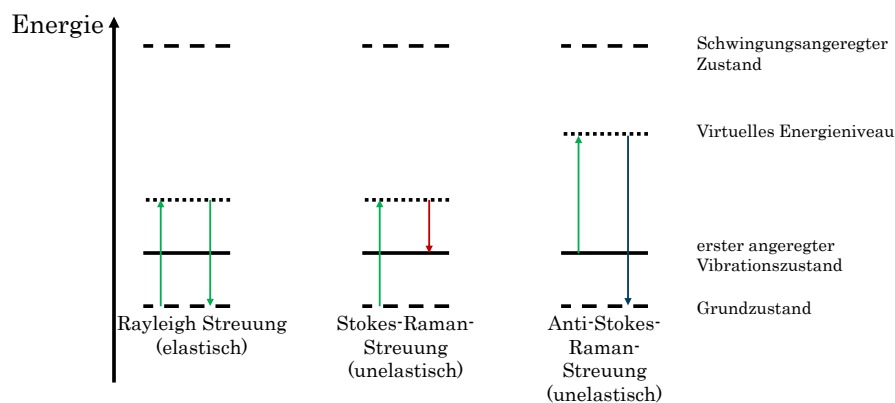


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung.

Bei der Raman-Streuung, die auf dem Raman-Effekt beruht, kann die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts (grüner Pfeil) entweder zum langwelligen Spektralbereich (Stokes-Raman-Streuung; roter Pfeil) bzw. zum kurzwelligen Spektralbereich (anti-Stokes-Raman-Streuung;

blauer Pfeil) verschoben sein (vgl. Abbildung 3.6). Dieser Fall ist nur dann möglich, wenn das Molekül vor dem Stoß in höherem Energiezustand vorlag. Bei der Ramanspektroskopie können Wellenlängen und Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht gemessen werden. Die Frequenz des Raman-Streulichts ist dabei gegenüber der des einfallenden Lichts verschoben. Dabei ist die Änderung der Polarisierbarkeit der Bindung als Funktion der Entfernung zwischen den Atomkernen Voraussetzung für die Raman-Aktivität einer Schwingung. Die Intensität des Raman-Signals I_{Raman} ist nach Gleichung 3.7 definiert. Die Intensität ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit mit der Normalkoordinate^[163].

$$I_{\text{IR}} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad \begin{array}{ll} \frac{\partial \alpha}{\partial q} & \begin{array}{l} \text{Änderung der Polarisierbarkeit} \\ \text{Änderung der Normalkoordinate} \end{array} \end{array} \quad (3.7)$$

Der Großteil des eingestrahltten Lichtes wird dabei in Form von Rayleigh-Streuung gestreut, deren Intensität bei 10^{-4} liegt. Aus dem Grund, dass auch die Intensität der Stokes-Streuung mit 10^{-8} verhältnismäßig gering ist, benötigt die Ramanspektroskopie sehr energiereiche, monochromatische Lichtquellen^[165]. In der Regel werden Nd:YAG-Laser eingesetzt, die Strahlung im nahen IR-Bereich aussenden. Mit Hilfe eines Monochromators wird die Streustrahlung in die drei Strahlungsarten zerlegt. Dabei wird die Rayleigh-Streuung als Bezugspunkt verwendet und der Abstand der Stokes-Linien von der Rayleigh-Linie wird relativ dazu aufgezeichnet. Im Raman-Spektrum werden die Molekülschwingungsintensitäten als Funktion der Wellenzahl aufgetragen^[164].

In der Materialanalytik hat sich die sogenannte ortauflösende Ramanspektroskopie etabliert. Hierbei wird ein Mikroskop mit einem Ramanspektrometer unter anderem zur morphologischen Analyse von Pulvermaterialien gekoppelt verwendet^[166]. Bei der Ramanspektroskopie führen Linienverbreitungen zu einer bestimmten Form und Breite von Spektrallinien die nach unterschiedlichen Methoden angepasst werden können. Ein Überblick ist der Literatur zu entnehmen von Demtröder^[167] und Sadezky et al.^[168]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Anpassungen sämtlicher angegebener Ramanspektren mittels Voigt-Profilen durchgeführt.

Für sämtliche Spektren der Anodenelektroden aus Tabelle 3.9 sowie der hergestellten Kohlenstoffanoden aus Tabelle 3.12 wurde ein konfokales Raman-Spektrometer mit einem 50-fach-Objektiv und einem He-Ne-632,8 nm Laser als Anregungsquelle genutzt. Um Proben-schädigungen zu vermeiden wurde die Laserstärke mit dem Einsatz eines neutralen Filters auf 1,7 mW bereinigt. Der Durchmesser des Laserbereichs betrug 1 µm. Für die Messung an einer gleichmäßigen Oberfläche wurde das zu untersuchende Material mit einem scharfen Keramikkniver geschnitten. Zur Visualisierung des Messortes wurde eine Kamera der Firma Horiba Jovin Yvon GmbH verwendet. Für das Raman-mapping wurde ein Bereich von 40 x 40 mm verwendet. Der Abstand zwischen jedem Messpunkt betrug dabei 2 µm.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Die Transmissionselektronenmikroskopie eignet sich insbesondere dafür, um Strukturen von u.a. Nanopartikeln abbilden zu können^[169]. Mit einem Auflösungsvermögen bis 0,002 nm können Netzebenen eines kristallinen Kerns dabei vom irregulären Netzwerk einer amorphen Schicht unterschieden werden. Amorphe Schichten hingegen liefern einen sehr gleichmäßige Absorptionskontrast^[169]. Der Elektronenstrahl strahlt zunächst durch die Kondensorlinse, passiert die sich im Transmissionselektronenmikroskop befindliche Objektivlinse, Beugungslinse, Zwischenlinse und die Projektivlinse und wird auf die Probe projiziert. Diese sollte als dünner Film (<100 nm) vorliegen^[169].

Die Analysen an Kohlenstoffelektroden aus Tabelle 3.12 mittels Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop (FEM-TEM) des Typs JEOL JEM-2100F, das mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS) ausgerüstet war, wurden an der *Leibniz Universität Hannover am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie* durchgeführt. Das FE-TEM wurde dabei auch als REM eingesetzt. Für die Untersuchungen wurde eine Spatelspitze der zu analysierenden Kohlenstoff-Pulverproben in 2-Propanol fein dispergiert. Ein Tropfen dieser Dispersion wurde auf ein TEM-Grid gegeben und anschließend mit einer Rotlichtlampe schonend eingedampft. Um die Partikelgrößen zu bestimmen wurden Dunkelfeldaufnahmen gemacht. Informationen zu den Partikelstrukturen resultierten aus TEM-Hochauflösungsaufnahmen (HR-TEM) und Feinbereichelektronenbeugungen (SAED).

Stickstoffadsorptionsmessung (BET) Zur Charakterisierung poröser Materialien werden häufig Adsorptionsmessungen verwendet. Hierrüber ist die Möglichkeit gegeben Informationen über die Größenverteilung von Poren und über die spezifische Oberfläche der Probe zu erlangen. Sofern Stickstoff als Adsorbat verwendet wird, werden die Adsorptionsisothermen auf eine Temperatur von 77 K abgekühlt vermessen. Dabei wird die adsorbierte Gasmenge der Probe in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks p des Adsorbats detektiert. Trägt man die adsorbierte Gasmenge gegen den relativen Druck $\frac{p}{p_0}$ auf (wobei p_0 dem Adsorbatssättigungsdruck entspricht) ergibt sich die sogenannte Adsorptionsisotherme^[170]. Bei der Theorie von **Brunnauer, Emmet und Teller** (BET) wird davon ausgegangen, dass die Adsorptionsplätze innerhalb einer Schicht energetisch gleichwertig sind und keine Wechselwirkungen zwischen einzelnen Adsorbatteilchen innerhalb einer Schicht existieren^[171]. Mit Hilfe der BET-Gleichung 3.8 wird damit aus der adsorbierten Gasmenge die Menge an Adsorbat berechnet, die auf der Oberfläche eine Schicht, die sogenannte Monoschicht, ausbildet.

$$\frac{p}{(p_0-p)N} = \frac{1}{cN_m} + \frac{c-1}{cN_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.8)$$

Diese lineare Funktion mit dem Ordinatenabschnitt $\frac{1}{cN_m}$ und der Steigung $\frac{c-1}{cN_m}$ beinhaltet mit N die Anzahl der Oberflächenbelegung bei einem definiertem Druck p , wobei N_m die Anzahl der adsorbierten Teilchen in einer Monolage angibt. Wird die Anzahl Mol in der Monoschicht N_m mit der Avogadrozahl N_A und dem Platzbedarf eines Moleküls multipliziert (Stickstoff

3. Materialien und Methoden

$\alpha_m = 0,162 \text{ nm}^2$ ^[171], ergibt sich die BET-Oberfläche :

$$O_{\text{BET}} = N_m \cdot \alpha_m \cdot N_A \quad \begin{array}{ll} \alpha_m & \text{Platzbedarf eines Moleküls} \\ N_A & \text{Avogadrozahl} \end{array} \quad (3.9)$$

Mit dieser Methode wird ein Oberflächenparameter bestimmt, mit dessen Hilfe unterschiedliche Proben in Hinblick ihrer Oberflächenbeschaffenheit (Porengröße, Rauigkeiten, Partikelformen etc.) gut verglichen werden können.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET-Oberfläche) der Kohlenstoffe aus Tabelle 3.12 wurden Pulverproben auf eine Temperatur von 77 K abgekühlt und 2 h mit einer definierten Menge Flüssigstickstoff im Probenraum umspült. Ein Teil der Gasmoleküle lagert sich dabei auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel ab. Für die Messung der BET-Oberfläche, des Porenvolumens und der mittleren Porengröße wurde das Gerät NOVA 2000e von Quantachrome verwendet.

Optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) Für die Untersuchung von Elementbestandteilen aus der Anoden- und Kathodenbeschichtung in einer angesäuerten wässrigen Lösung wurde die optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine optische Atomspektroalanalyse, bei der eine qualitative und eine quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Analyseprobe möglich ist. Hierfür wird die flüssige Probe mit Hilfe eines Zerstäubers in ein feines Aerosol überführt. Anschließend findet eine Tröpfchenseparierung statt. Hierbei schlagen sich größere Tröpfchen an den Wänden vom Reaktionsgefäß nieder. Ein Probengasstrom transportiert anschließend das Aerosol durch einen zentralen Kanal in das Argonplasma. Die Tröpfchen werden durch die hohe Energie getrocknet, atomisiert und anschließend ionisiert^[163]. Durch die Atomisierung erfolgt eine Anregung der vorhandenen Atome bzw. Ionen zur Lichtemission. Diese Lichtintensität kann mittels eines Photomultipliers detektiert werden^[163]. Das Ergebnis sind Spektrallinien, die Auskunft über die sich in der Analyseprobe befindenden Elemente geben können. Das meist verwendete Argonplasma, mit den darin leitenden Spezies der Argonionen und Elektronen, bildet sich ringförmig aus, sodass das mitgeführte Probenaerosol axial eindringen kann. Die resultierenden Spektren werden in einer Höhe von 15 - 20 mm über der Induktionsspule (bei einer Temperatur von 6500 - 6200 K) beobachtet^[163,172].

Für die Messungen wurde das ICP-OES 7300DV der Firma Perkin Elmer LAS GmbH verwendet. Das Plasma wurde in axialer Richtung beobachtet. Für die Durchführung der Messung wurden 40 mg der Anoden- bzw. Kathodenelektrodenpulverproben mit 3 ml Salzsäure (HCL) und anschließend mit 1 ml Salpetersäure (HNO₃) versetzt und mit geschlossenem Deckel 1 h bei 90 °C in einer Heizvorrichtung temperiert. Nach Abkühlen wurde der Aufschluss unter Verwendung eines Multielementstandard Merck 4 sowie Einzelementstandards Merck für Schwefel und Phosphor analysiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn dieses Kapitels werden in Abschnitt 4.1 die Ergebnisse der Kapazitätsverläufe der untersuchten automotiven Batterievollzellen dieser Arbeit dargestellt. Darauf aufbauend werden die Ergebnisse der Alterungsuntersuchungen an aus diesen Vollzellen stammenden NMC-Kathodenmaterialien (in Abschnitt 4.2) sowie Graphit-Anodenmaterialien (in Abschnitt 4.3) vorgestellt und anschließend diskutiert. Im Abschnitt 4.4 werden die Ergebnisse der Zyklierungen sowie die (*ex-situ*)-Charakterisierungsergebnisse der Lieferzustandskathoden vorgestellt und interpretiert. Die Ergebnisse der Alterungsuntersuchungen an unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien in Knopfzellen werden vorgestellt und hinsichtlich ihrer Alterungserscheinungen auf die Ergebnisse der kommerziellen automotiven Graphit-Anode im Unterabschnitt 4.4.3 dargestellt.

4.1. Ergebnisse der Batteriezellalterung im Labor

Bevor das Elektrodenmaterial aus automotiven Batteriezellen entnommen wurde, wurde dieses in Vollzellen unter bestimmten Bedingungen (vgl. Tabelle 3.9) gealtert. In diesem Abschnitt werden die Entladekapazitätsverläufe, einiger ausgewählter Batteriezellen, die im Labor unter diesen Bedingungen (vgl. Tabelle 3.9) kalendarisch und zyklisch gealtert worden, vorgestellt. In Abbildung 4.1 sind die Entladekapazitätsverläufe der kalendarisch gealterten Zellen KA3-KA5 dargestellt.

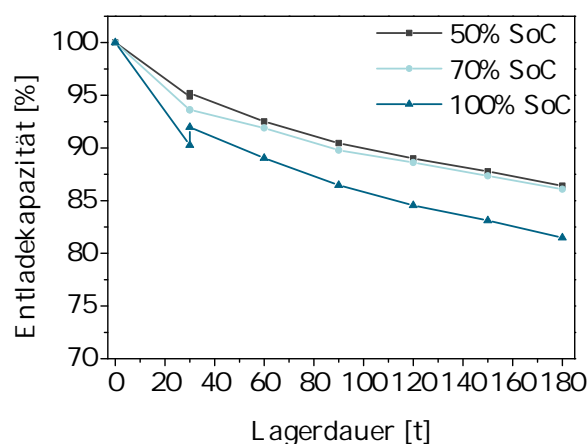


Abbildung 4.1.: Entladekapazitäten der Batteriezellen KA3-KA5, aufgetragen gegen die Lagerdauer.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Zellen wurden alle bei einer Temperatur von 60 °C für 180 Tage bei Ladezuständen von 50, 70 und 100 % gelagert. Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass die Batteriezelle mit dem geringsten Lagerungs-SoC (KA5) nach 180 Tagen 13,6 % ihrer Ursprungskapazität verloren hat, gleichzeitig jedoch die höchste Entladekapazität aufweist. Bei einem Lagerungs-SoC von 100 % altert die Zelle KA3 hingegen nach 180 Tagen um ca. 5 % schneller als bei einem niedrigeren SoC. Durch einen technischen Fehler an der Klimakammer sank die Temperatur von 60 °C um ca. 15 °C ab. Dadurch erhöhte sich nach 30 Tagen die Kapazität der Zelle, die bei einem SoC von 100 % gelagert worden ist. Dies hatte zur Folge, dass die Kapazität dieser Zelle nach einer erneuten Kapazitätsmessung höher ausgefallen ist als bei der ersten Messung.

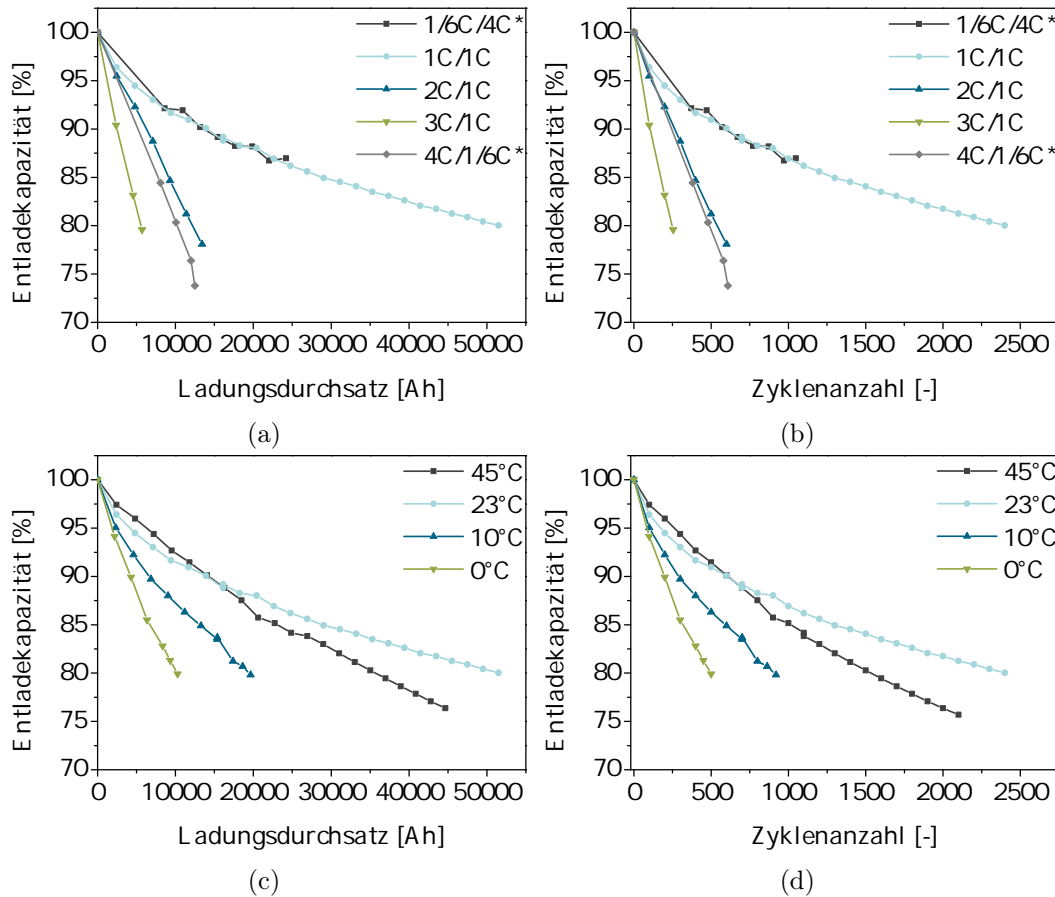


Abbildung 4.2.: (a) Auftragung der Entladekapazitäten der Zellen ZY1-ZY3 und ZY9-ZY10 gegen den Ladungsdurchsatz. (b) Auftragung der Entladekapazität der Zellen ZY1-ZY3 und ZY9-ZY10 gegen die Zyklenanzahl. (c) Auftragung der Entladekapazität der Zellen ZY3- ZY6 gegen den Ladungsdurchsatz. (b) Auftragung der Entladekapazität der Zellen ZY3- ZY6 gegen die Zyklenanzahl.

In Abbildung 4.2 sind die Entladekapazitäten gegen den Ladungsdurchsatz sowie die Zyklenanzahl verschiedener zyklisch gealterter Batteriezellen dargestellt. In den Abbildungen 4.2(a-b) sind die Entladekapazitätsverläufe der Zellen aus der C-Ratenreihe gegenüber dem Ladungsdurchsatz und der Zyklenanzahl dargestellt. Dabei zeigt sich, dass der Kapazitätsabfall

durch hohe C-Raten in der Laderichtung forciert wird. Zellen mit Laderaten bis 1C erreichen erst nach 2400 Zyklen einen Vollzell-SoH von ca. 80 %. Die Zelle mit der höchsten Laderate von 4C altert im Vergleich zur Zelle mit der Laderate von 3C um 39 % langsamer. Die Ursache hierfür liegt in dem für die Zelle eingestellten Spannungsbereich für die Zyklisierung. In den Abbildungen 4.2(c-d) sind die Entladekapazitätsverläufe der Zellen aus der Temperatur-Reihe gegenüber dem Ladungsdurchsatz und der Zyklenanzahl dargestellt. Aus den Abbildungen geht hervor, dass die zyklisierte Zelle bei einer Temperatur von 0 °C bereits nach einem Ladungsdurchsatz von 10 Ah, die 500 Zyklen entsprechen, eine Entladekapazität von 80 % aufweist. Die optimale Temperatur der Zelle während der Zyklisierung liegt bei 23 °C. Die bei dieser Temperatur zyklisierte Zelle erreicht die Entladekapazität von 80 % erst nach einem Ladungsdurchsatz von ca. 50 000 Ah, das entspricht 2500 Zyklen. Insgesamt wird deutlich, dass mit niedrigen Zyklisierungstemperaturen die Entladekapazität der Lithium-Ionen-Zellen abnimmt. Für ein genaues Verständnis darüber, welche Elektrode in den Zellen den Alterungsverlauf dominiert, wurde das Elektrodenmaterial weiter verarbeitet und in Halbzellen elektrochemisch und materialanalytisch untersucht.

Open circuit Potential (OCV) -Messung Die stromlose Potentialrelaxation wurde für die Vollzelle sowie für die einzelnen Elektroden in Halbzellen mit einer Stromrate von C/100 vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3 dargestellt und zeigt, wie die einzelnen Elektroden die Vollzellspannung ergeben.

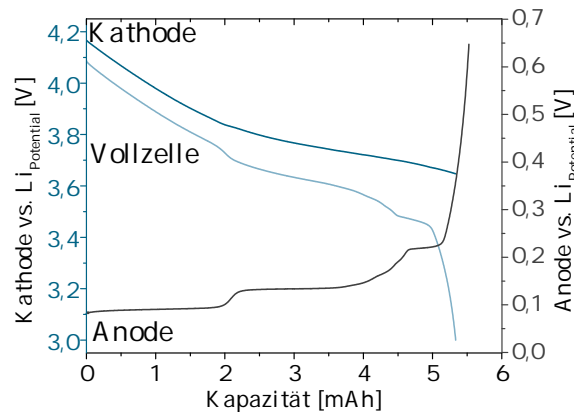


Abbildung 4.3.: OCV-Kennlinien der Lieferzustandsvollzelle LZ3, gemessen in einer Drei-Elektroden-Zelle.

Die Zellspannung $\Delta E_{\text{Vollzelle}}^0$ ist dabei als Differenz der Redoxpotentiale der beiden Elektrodenmaterialien

$$\Delta E_{\text{Vollzelle}}^0 = E_{\text{Kathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0 \quad (4.1)$$

definiert, wobei E_{Kathode}^0 und E_{Anode}^0 die Halbzellenpotentiale der Kathoden- und Anodenhalbzelle darstellt. Es lässt sich außerdem bereits in der Auftragung der OCV-Kennlinien der Elektroden erkennen, dass die Spannungssprünge innerhalb der Vollzelle aus den Interkalati-

onsstufen der Anode resultieren.

4.2. Charakterisierung vorgealterter Kathodenmaterialien

Mit dem Ziel Alterungseffekte an NMC -Kathodenmaterialien zu identifizieren, wurden die Elektroden, die zuvor in Graphit/NMC-Vollzellen gealtert wurden (siehe Teilergebnisse im Abschnitt 4.1), unterschiedlichen elektrochemischen Messungen unterzogen und mittels verschiedener Materialanalyseverfahren untersucht. Des Weiteren wurden die Zusammenhänge zwischen den Alterungsparametern und dem Auftreten der unterschiedlichen Alterungseffekte untersucht. In Unterabschnitt 4.2.1 werden die elektrochemischen Untersuchungsmethoden (Kapazitätsmessung, CV, GITT) und im Anschluss die Ergebnisse aus der Materialanalytik der jeweiligen Elektroden im Unterabschnitt 4.2.2 beschrieben und interpretiert. Um Erkenntnisse zu den Abhängigkeiten zwischen den auftretenden Alterungserscheinungen und den Alterungsparametern zu gewinnen, werden im letzten Unterabschnitt 4.2.3 die Ergebnisse der einzelnen Charakterisierungsmethoden für die verschiedenen Alterungsreihen zusammengeführt.

4.2.1. Elektrochemische Charakterisierung

Kapazitätsbestimmung Zur Charakterisierung vorgealterter Kathoden wurde zunächst eine Kapazitätsbestimmung durchgeführt. Um den Messfehler klein zu halten, wurde die Anzahl der Messwerte auf mindestens sechs gesetzt. Für die Kathodenmaterialien ZY2 und ZY4 wurden zusätzlich Kapazitätsmessungen durchgeführt. Hierbei wurden die Elektroden nicht zufällig ausgewählt, sondern in einer definierten Entfernung vom Ableiter ausgestanzt (siehe Abbildung A.1). Die Ergebnisse dieser Messungen, die Rückschlüsse auf Inhomogenitäten des Elektrodenblatts geben können, sind im Anhang in Abbildung A.2 dargestellt. Die Inhomogenitäten des Kathodenmaterials könnten auch zu den hohen Fehlern von bis zu maximal 3,4 % geführt haben. Zusätzlich könnten Fehler auch durch den Verlust von Aktivmaterial beim Zusammenbau der Knopfzellen und speziell während des Pressvorgangs entstanden sein. Dabei kann es dazu kommen, dass ein Teil der Elektrode am Zellrand eingequetscht wird, sodass sich Aktivmaterial vom Ableiter löst. Das Kathodenmaterial für alle anderen Messungen wurde aus dem gesamten Elektrodenblatt entnommen und unsortiert in Knopfzellen verbaut verwendet. Tabelle A.1 fasst die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen für die verwendeten Kathodenmaterialien zusammen und beinhaltet zusätzlich die Information über den Gesundheitszustand der Vollzelle, aus der das Material entnommen worden ist.

In Abbildung 4.4 ist der Kathoden-SoH für alle untersuchten Materialien gegen den Vollzell-SoH aufgetragen. Aus den Ergebnissen der Tabelle A.1 sowie der Abbildung 4.4 geht zum einen hervor, dass die Kapazitäten der Knopfzell-Kathoden im Bereich zwischen 3,2mAh und 3,9mAh liegen und zum anderen, dass der SoH der Kathode bei allen gealterten Zellen höher ist als der der Vollzelle. Lediglich der Kathoden-SoH der Lieferzustandszelle LZ2 weist einen geringeren Wert im Vergleich zum Vollzell-SoH auf. Diese Beobachtung liegt darin

begründet, dass die Lieferzustandszelle (LZ3) die höchste Kapazität aufwies und deshalb als Bezugspunkt für die Berechnungen der Kathoden-SoHs verwendet wurde. Ein weiterer Grund für dieses Ergebnis liegt in dem Reservoir an Lithium aus der Gegenelektrode. Aufgrund von einigen fehlerhaften CV-Messungen, die teilweise im Anschluss an die Kapazitätsmessungen durchgeführt wurden, unterscheidet sich die Anzahl der Messpunkte.

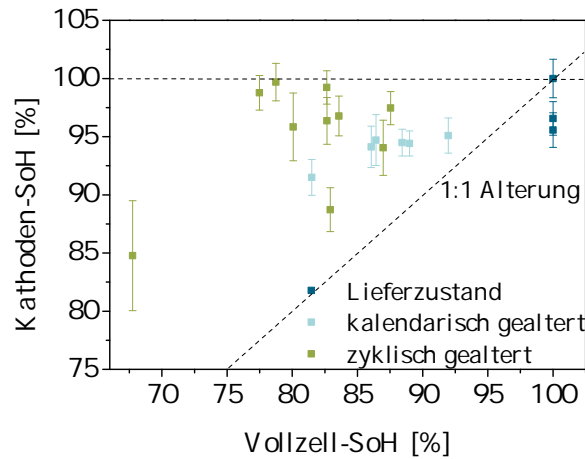


Abbildung 4.4.: Kathoden-SoH, gemessen in Knopfzellen gegen Lithium, aufgetragen gegen den Vollzell-SoH.

Des Weiteren geht aus der Auftragung in Abbildung 4.4 hervor, dass der Kathoden-SoH tendenziell mit dem Vollzell-SoH steigt. Einige der zyklisch gealterten Kathoden besitzen einen Kathoden-SoH nahe 100 %, obwohl die Vollzelle bereits stark gealtert war (SoH \approx 80 %). Eine genauere quantitative Auswertung für die einzelnen Reihen findet sich in Abschnitt 4.2.3.

Cyclovoltammetrie (CV) Um Redoxvorgänge im Kathodenmaterial bei der Ein- und Auslagerung von Lithium nachzuweisen und um Veränderungen dieser Vorgänge durch Materialalterung festzustellen, wurde die Cyclovoltammetrie verwendet. Um zu Beginn der Messungen die ideale Scangeschwindigkeit für die Analyse von NMC-Kathodenmaterialien zu bestimmen, wurden zunächst unterschiedliche Scangeschwindigkeiten, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, getestet.

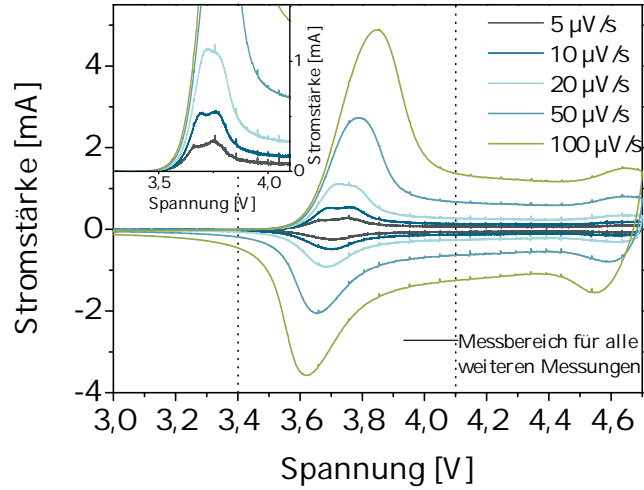


Abbildung 4.5.: Cyclovoltammogramme der kalendarisch gealterten Kathode KA1 mit Scangeschwindigkeiten von $5 \mu\text{V s}^{-1}$ bis $100 \mu\text{V s}^{-1}$ gemessen.

Jedes Cyclovoltammogramm besteht dabei aus zwei anodischen und zwei kathodischen Peaks. Je höher die Scangeschwindigkeiten, desto stärker verschieben sich sämtliche Peaks zu höheren Potentialen (Oxidation) bzw. zu niedrigeren Potentialen (Reduktion). Die Begründung dieser Beobachtung liegt zum einem am IR-Drop und zum anderem am Vorliegen eines quasi-reversiblen Elektrodentransfer^[173]. Bei langsamen Scangeschwindigkeiten nimmt die Potentialdifferenz nur wenig zu. Der IR-Drop ist nahezu vollständig kompensiert. Mit zunehmender Scangeschwindigkeit wandern die Peakpotentiale weiter auseinander. Die Kinetik der Durchtrittsreaktion wirkt sich hierbei immer stärker auf den Versuch aus. Dieses zu beobachtende Verhalten steht im Einklang mit dem Vorliegen eines quasi-reversiblen Ein-elektronentransfers. Dabei wirken sich sowohl der Massentransport, der diffusionskontrolliert ist, als auch der Ladungstransfer, der durchtrittskontrolliert ist, auf die Elektrodenreaktion aus^[173]. Bereits ab sehr geringen Scangeschwindigkeiten von ca. $20 \mu\text{V s}^{-1}$ ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Li-Ionen geschwindigkeitsbestimmend^[156]. Der Peakstrom I_P sämtlicher Peaks steigt mit Zunahme der Scangeschwindigkeit. Zwischen Peakstrom und Scangeschwindigkeit besteht somit eine wurzelförmige Abhängigkeit, die die Zunahme des Peakstroms mit steigender Scangeschwindigkeit erklärt. Den Zusammenhang zwischen Peakstrom und Scangeschwindigkeit gibt dabei die Sevcik-Gleichung^[174]:

$$I_P = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot \Delta c_0 \quad (4.2)$$

mit : I_P = Peakstrom, A = Fläche der Elektrode, ν = Scangeschwindigkeit,
 n = Anzahl der beim Redoxvorgang transferierten Ladungseinheiten,
 D_0 = Diffusionskoeffizient der Lithium-Ionen im Material,
 Δc_0 = Änderung der Lithium-Konzentration im Material während des Redoxvorgangs.

Unabhängig von der Scangeschwindigkeit ist der anodische Peak immer höher und schmaler als der zugehörige kathodische Peak. Zudem ist bei allen Scangeschwindigkeiten eine Hysterese zu beobachten, die einer kinetischen Limitierung der ablaufenden Prozesse zugeschrieben werden kann^[156].

Bei geringen Scangeschwindigkeiten von $5 \mu\text{V s}^{-1}$ oder weniger, liegt der erste anodische Peak bei ungefähr 3,7 V und wird der Oxidation der Nickel-Ionen von Ni^{2+} zu Ni^{4+} zugeordnet^[49,123,156,175–177]. Veranschaulicht werden die Redoxvorgänge in Abbildung 4.6.

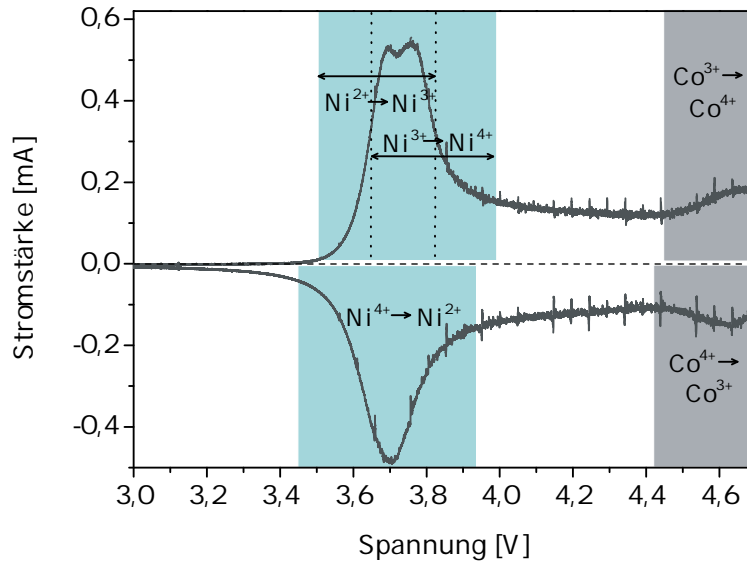


Abbildung 4.6.: Cyclovoltammogramm der kalendarisch gealterten Kathode KA1, gemessen mit einer Scangeschwindigkeit von $10 \mu\text{V s}^{-1}$. Die nach Shaju, Subba Rao und Chowdari^[49] stattfindenden Redoxvorgänge wurden farbig markiert.

Der anodische Peak besteht aus zwei Teilpeaks, die der Annahme nach den beiden Teilschritten der Oxidationsreaktionen von Ni^{2+} zu Ni^{3+} und von Ni^{3+} zu Ni^{4+} gehören. Der kathodische Peak ist im Gegensatz zum anodischen Peak nicht gespalten und deutlich schmaler als dieser. Die Begründung für diese Beobachtung kann in der Überlappung der beiden Teilreaktion der Nickelreduktion liegen^[49]. Der zweite Peak im Cyclovoltammogramm bei einer Spannung von 4,7 V wird der Oxidation bzw. Reduktion der Cobalt-Ionen ($\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{4+}$) zugeordnet^[49,123,178]. Eine Reduktion bzw. Oxidation von Mangan ($\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$), die bei einer Spannung von etwa 3 V stattfinden sollte, wird nicht beobachtet. Das Mangan liegt in Form von Mn^{4+} -Ionen im Material elektrochemisch inaktiv vor^[49].

Der Messbereich für alle CV-Messungen wurde auf 3,4 V bis 4,1 V verkleinert, da Nickel die einzige redoxaktive Spezies im NMC-Material darstellt. Bei jeder CV-Messung wurden jeweils drei Zyklen abgefahren, wie in Abbildung 4.7 für eine Lieferzustandskathode dargestellt.

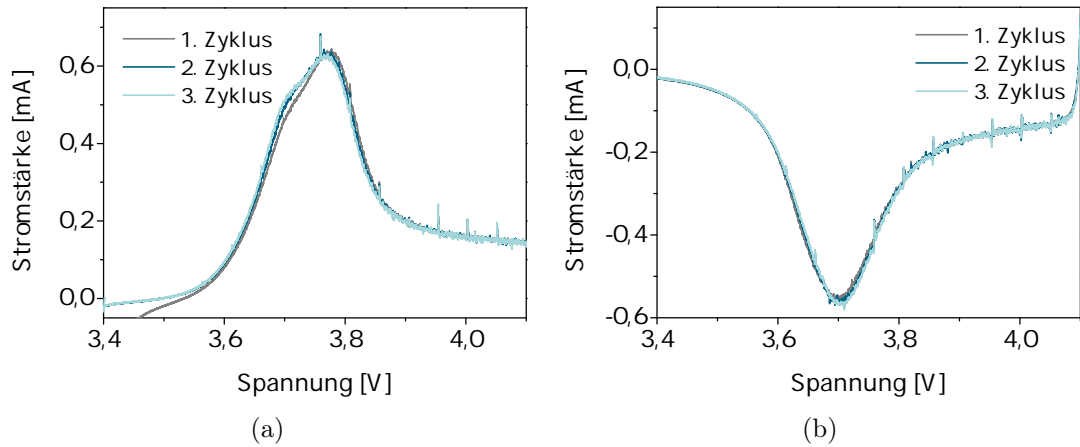


Abbildung 4.7.: Cyclovoltammogramme der Lieferzustandskathode LZ3 bei 23 °C. Es sind die ersten drei Zyklen dargestellt, unterteilt in (a) Vorwärtsscans und (b) Rückwärtsscans.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Scans fallen deutlich geringer aus als beispielweise von Shaju et al. 2002 beschrieben^[49]. Lediglich der erste Scan weicht von den weiteren geringfügig ab. Die geringen Unterschiede sind auf die vorgelagerten Kapazitätsmessungen jeder Halbzelle zurückzuführen. Diese neutralisieren der Annahme nach erste Verunreinigungen auf der Kathode und ermöglichen eine bessere Verteilung des Elektrolyten innerhalb der Zelle. Zu beobachten ist ebenfalls das Verringern der Hysterese zwischen Oxidations- und Reduktionspeak mit steigender Scananzahl, das auf eine bessere Reversibilität der Lithium-Einlagerung hinweist^[49].

Um die Vergleichbarkeit einzelner CVs der vorgealterten Kathoden zu gewährleisten, wurden die Vorwärtsscans der Kathoden bei 23 °C mit Lorentz-Funktionen angepasst. Dafür wurden drei Lorentz-Funktionen verwendet, von denen zwei für die Anpassung der Peaks der beiden Nickeloxidationen und eine zum Ausgleich der ansteigenden Basislinie dienten. Die Abbildung 4.8 zeigt die Anpassung eines Cyclovoltammogramms für die Lieferzustandskathode LZ3.

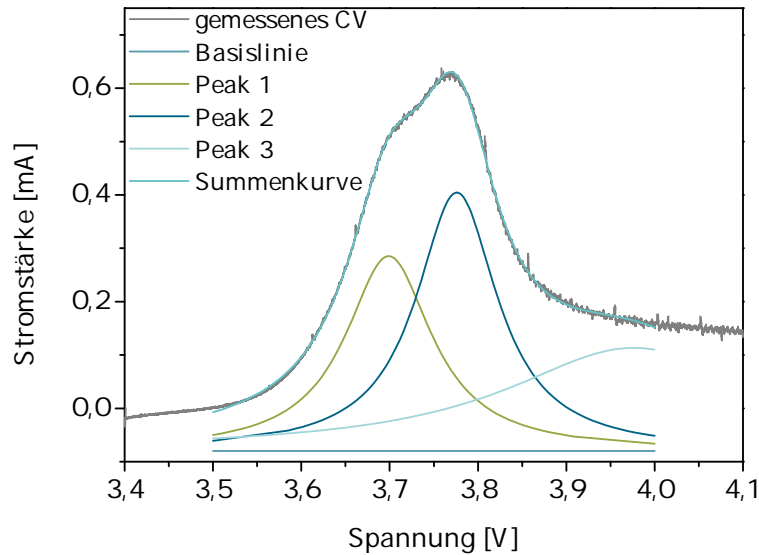


Abbildung 4.8.: Anpassung eines Cyclovoltammogramms der Lieferzustandskathode LZ3 mittels drei Lorentz-Funktionen. Zwei Funktionen wurden für die Anpassung der Peaks der beiden Nickeloxidationen und eine zum Ausgleich der etwas ansteigenden Basislinie verwendet.

Eine Lorentz-Funktion enthält dabei die Parameter:

x_c : x-Wert des Peakmaximums

w : Breite der Funktion

A : Fläche unter der Kurve

die für die Auswertung aller gemessenen Kathoden- CVs verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2 zusammengefasst. Das Verhältnis der beiden Peakflächen ist dabei direkt vom Verhältnis der Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Ionen abhängig. Informationen über die Breite des Potentialbereichs in dem die Nickeloxidation stattfindet, gibt die Summe der Halbwertsbreiten. In Abbildung 4.9(a) wurden die Flächenverhältnisse und in Abbildungen 4.9(b) die Peakbreiten aller Kathoden-CVs gegen den Kathoden-SoH aufgetragen. Die Peaklagen aller gemessenen Kathoden liegen durchschnittlich bei einer Spannung von 3,69 V. Unterschiede sind lediglich zwischen den Flächenverhältnissen beider Peaks zu vermerken. Diese variieren dabei in einem Bereich zwischen 1,32 und 2,47. Tendenziell nimmt das Flächenverhältnis mit sinkendem Kathoden-SoH zu. Je höher der Wert für das Flächenverhältnis, desto höher der Anteil an Ni^{3+} -Ionen im Material und eine damit verminderte Kapazität der Kathodenhalbzelle.

4. Ergebnisse und Diskussion

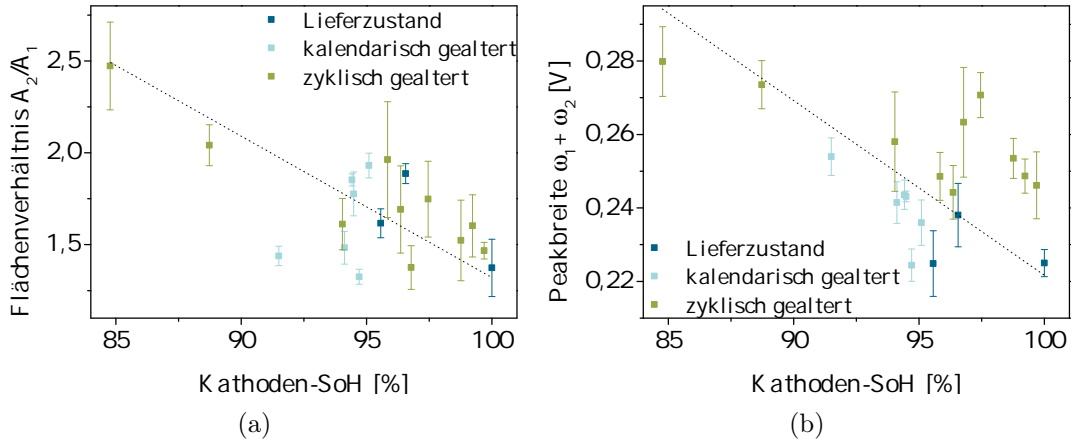


Abbildung 4.9.: (a) Auftragung des Flächenverhältnisses A_2/A_1 gegen den Kathoden-SoH, (b) Auftragung der Peakbreite $w_1 + w_2$ gegen den Kathoden-SoH. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde auf eine Darstellung der Fehlerbalken für den Kathoden-SoH verzichtet.

Mit sinkendem Kathoden-SoH nimmt auch die Peakbreite der gemessenen CVs zu. Diesen Trend beschreibt bereits Merla et al., ohne eine Erklärung dafür aufgezeigt zu haben^[179]. Eine mögliche Ursache der Peakbreitenveränderung könnten geringe Materialstrukturänderungen im Kathodenmaterial sein, die eine Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften mit sich bringen^[179,180]. Eine weitere Auffälligkeit in Abbildung 4.9(b) ist die geringere Peakbreite aller kalendarisch gealterter Zellen gegenüber den zyklisch gealterten unabhängig vom Kathoden-SoH. Dies könnte auf eine größere Unordnung der Nickel-Ionen in der NMC-Struktur und eventuell auf beginnendes *cation-mixing* bei zyklisierten Kathoden hindeuten.

Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT) Zur Bestimmung des relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten wurden insgesamt zwei GITT-Messungen für jedes Kathodenmaterial durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.3 zusammengefasst. Zwischen den einzelnen Kathodenmaterialien besteht dabei ein deutlicher Unterschied. Der höchste relative Diffusionskoeffizient von 0,412 gehört zur Kathode mit dem höchsten SoH (LZ3). Die Kapazität dieser Kathode wurde als Bezugspunkt für die Berechnung des SoH(Diff) (vgl. Gleichung 3.5) gewählt.

Die relativen Diffusionskoeffizienten wurden zunächst in Lade- und anschließend in Entladerichtung bestimmt. In Abbildung 4.10(a) sind die relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten für die Kathoden LZ3 und ZY4 in Lade- und Entladerichtung gegen den Kathoden-SoC aufgetragen. Unabhängig von der Messrichtung ist der relative Lithium-Diffusionskoeffizient für beide Kathoden stark vom Ladezustand abhängig. Während des Ladevorgangs wird Lithium aus der NMC-Struktur extrahiert und eine Abnahme des rel. Diffusionskoeffizienten ist zu verzeichnen. Das Minimum wird bei einem SoC von 40 % erreicht. Lithium-Atome nahe der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt können zu Beginn des Ladevorganges ausgelagert werden, resultierend in einer vergleichsweise hohen rel. Diffusionsgeschwindigkeit.

Anschließend müssen zunächst Lithium-Ionen aus dem Elektrodeninneren nachdiffundieren, der relative Lithium-Diffusionskoeffizient sinkt ab. In Entladerichtung ist bei keinem der beiden Materialien ein ähnlich ausgeprägtes Minimum zu verzeichnen. Damit nimmt der relative Lithium-Diffusionskoeffizient mit sinkendem SoC und somit steigendem Lithium-Anteil ab, möglicherweise aufgrund des geringer werdenden Konzentrationsgradienten in der NMC-Struktur.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen gealterten Kathodenmaterialien sind größtenteils quantitativer Natur. Je nach Zustand der Kathode sind die Kurven im Niveau des relativen Diffusionskoeffizienten verschoben, wobei die Kurvenform nahezu gleich bleibt.

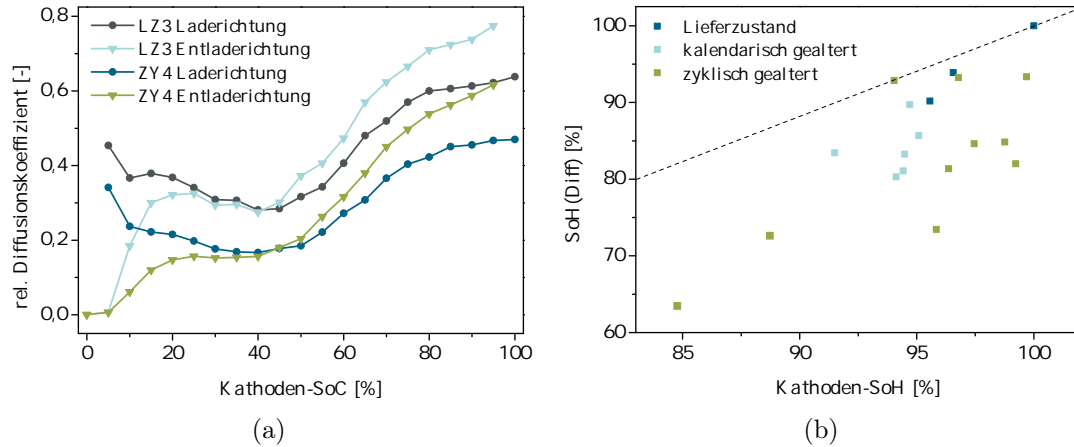


Abbildung 4.10.: (a) Auftragung der relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten gegen den SoC für die Kathodenmaterialien LZ3 und ZY4. Die Kreise symbolisieren die Messpunkte in Laderichtung, die Dreiecke die Messpunkte in Entladerichtung. (b) Auftragung der relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten gegen den Kathoden-SoH. Entlang der gestrichelten Linie nehmen der aus den rel. Diffusionskoeffizienten berechnete SoH und der Kathoden-SoH denselben Wert an.

In Abbildung 4.10(b) sind die durchschnittlichen ermittelten relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten gegen den Kathoden-SoH aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, dass alle rel. Diffusionskoeffizienten unter dem Kathoden-SoH liegen. Eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit führt dem zufolge nicht gleich zu einer Verringerung des Kathoden-SoHs bzw. letztere kann deutlich geringer ausfallen. Dies gilt jedoch nur dann, wenn durch die CV-Phase geschwindigkeitsbegrenzende Effekte nicht egalisiert werden. Des Weiteren geht aus dieser Auftragung hervor, dass mit steigendem Kathoden-SoH auch der relative Li-Diffusionskoeffizient steigt.

4.2.2. Materialanalytik

Röntgendiffraktometrie (XRD) Um die Veränderungen in der Kristallstruktur durch die Alterung im NMC-Material nachzuweisen, wurden alle vorgealterten Kathoden röntgendiffraktometrisch untersucht. Als Ergebnis wird in Abbildung 4.11 ein Diffraktogramm der Lieferzustandselektrode (LZ3) gezeigt. Die gemessenen Reflexe sind Gitterebenen auf Basis von Yabuuchi und Ohzuku zugeordnet worden^[162]. In sämtlichen Diffraktogrammen ist ein Untergrund von etwa 2000-4000 Counts zu beobachten, der auf die Röntgenfluoreszenz der in dem Material enthaltenen Cobalt-Atome zurückzuführen ist^[181].

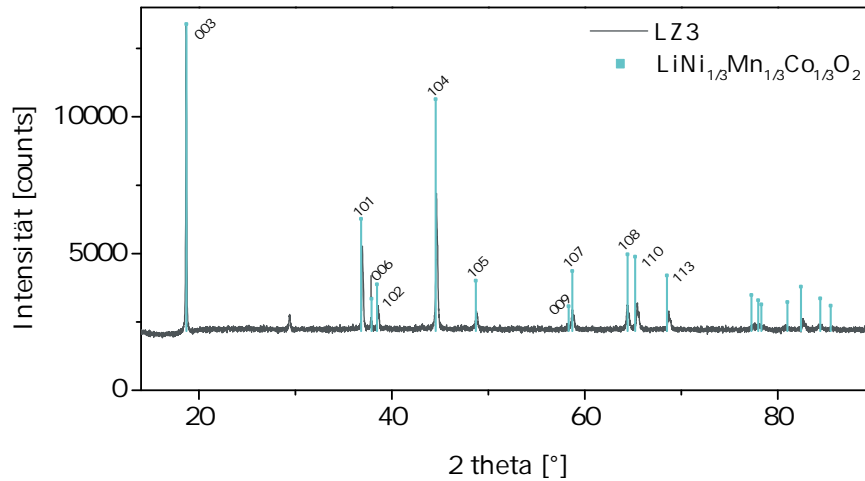


Abbildung 4.11.: Diffraktogramm der Lieferzustandskathode LZ3 (grau). Die in türkis eingezeichneten Reflexlagen und -intensitäten, wurden der PDF(Powder diffraction file)-Karte #00-056-0147 entnommen. Die Zuordnung der Reflexe zu den Netzebenen wurde auf Basis von^[162] durchgeführt.

Die Reflexpositionen sind im gemessenen Diffraktogramm denen der Literaturreflexe sehr ähnlich. Im gezeigten Bereich sind alle Reflexe vorhanden. Das Material liegt wie erwartet rhomboedrisch vor (Raumgruppe $R\bar{3}m$), da die 006/102- und 108/110-Reflexe jeweils einzeln sichtbar sind^[37,51,121,123]. Die Gitterparameter, und damit auch die Reflexpositionen, hängen stark vom Lithiumgehalt des NMCs ab^[51,123]. Somit sollte die Zusammensetzung der vermessenen Kathode, vor allem deren Lithiumgehalt, in etwa der in der Abbildung angegebenen Zusammensetzung entsprechen. Das Verhältnis der Reflexintensitäten der 003- und 104-Reflexe $\frac{I_{003}}{I_{104}}$ weicht hingegen mit 2,19 stark vom Literaturwert mit 1,36 ab. Allgemein gilt, dass sich je mehr Nickel-Ionen in der Lithium-Schicht befinden, desto geringer das Intensitätsverhältnis ist^[122,182]. Ab einem Intensitätsverhältnis von über 1,2 kann von einer guten Kationenordnung, d.h. einem geringen Anteil an *cation mixing* ausgegangen werden^[182]. Folglich sollte der Anteil an Nickel-Ionen in der Lithium-Schicht bei der vermessenen Lieferzustandskathode gering sein. Bei einem 2 theta-Wert von etwa 29,4° ist ein zusätzlicher Reflex zu sehen, der auf die bei der Probenpräparation zum Höhenausgleich verwendete Knetmasse zurückzuführen ist. Bei einigen Proben wurde ein zusätzlicher Reflex bei einem 2 theta-Wert von etwa 26,6°

detektiert, der wahrscheinlich von den graphitischen Anteilen des Leitadditivs oder vom als Stromsammelverwendeten Aluminium stammt^[183].

Unter Verwendung der Rietveld-Methode wurden die Gitterparameter mit dem Programm TOPAS bestimmt. Ein solches angepasstes Diffraktogramm der Lieferzustandskathode LZ3 ist im Anhang in der Abbildung A.3 gezeigt. Die Anpassung verdeutlicht, dass die untersuchte Probe phasenrein ist, da außer den bereits erwähnten Reflexen bei $26,6^\circ$ und $29,4^\circ$ alle Reflexe dem NMC-Material zugeordnet werden konnten. In Tabelle A.4 sind die aus den durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter gemeinsam mit den Intensitätsverhältnissen für alle untersuchten Kathoden zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Kristallsymmetrie des NMC-Materials durch die Alterung nicht verändert. Lediglich die Werte für die Gitterparameter a und c unterscheiden sich für die verschiedenen Kathoden. Es wird deutlich, dass der Gitterparameter a der gealterten Kathodenmaterialien immer kleiner ist als der Literaturwert (Differenz: bis zu $0,015 \text{ \AA}$), während der Gitterparameter c immer deutlich größer ist als der Literaturwert (Differenz: bis zu $0,140 \text{ \AA}$). Die Erklärung liegt unter anderem in dem Lithium-Verlust der gealterten Kathoden. Tritt bei einer Batterie Li-Plating an der Anode auf, führt dies zu einem Verlust von aktivem bzw. zyklisierbarem Lithium. Die verbliebene Restmenge an aktivem Lithium kann dann nicht mehr ausreichend sein, um beim Entladen der Zelle alle vorhandenen Li-Plätze in der NMC-Struktur zu besetzen. Dies führt zu einer stärkeren Abstoßung der einzelnen Schichten des Materials untereinander, da es durch fehlende Lithium-Ionen zu einem direkten Kontakt der Oxid-Ionen kommt^[126,138]. Da der Gittervektor \vec{c} senkrecht zu den Schichten ausgerichtet ist, führt ein Lithium-Verlust zu einer Zunahme des Gitterparameters c . Der Gitterparameter a nimmt hingegen bei Lithium-Verlust ab, da die Ni^{4+} -Kationen nicht mehr vollständig zu den deutlich größeren Ni^{2+} -Kationen reduziert werden und somit die Abstände zwischen den Ionen in der Schicht sinken^[126,138].

Im Verhältnis der Gitterparameter c und a , $\frac{c}{a}$, treten Unterschiede von maximal 1 % zwischen den einzelnen Materialien auf. Das Verhältnis der Gitterparameter kann ebenso wie das Verhältnis der Reflexintensitäten $\frac{I_{003}}{I_{104}}$ Hinweise auf die Migration von Nickel-Ionen in die Lithium-Schicht geben (*cation mixing*)^[49,184,185]. Bei einem Verhältnis $\frac{c}{a}=4,93$ liegt eine vollständige Kationenmischung und somit die kubische Spinellstruktur vor^[184]. Bei $\frac{c}{a}$ -Werten, die größer sind als 4,93 verringert sich der Anteil an Nickel-Ionen in der Lithium-Schicht kontinuierlich^[49,184,185]. Das Verhältnis der Intensitäten nimmt für die meisten Kathodenmaterialien einen Wert von über 2,10 an. Lediglich für die Proben KA2 und ZY2 wurden Werte von deutlich unter 2 ermittelt. Vor allem aufgrund des durch die Röntgenfluoreszenz bedingten hohen Untergrunds, der sich noch bei den Proben unterscheidet, ist das Intensitätsverhältnis sehr fehleranfällig. Aus diesem Grund wird das Intensitätsverhältnis bei den nachfolgenden Betrachtungen nicht mehr mit einbezogen. In Abbildung 4.12(a-d) ist die Entwicklung der Gitterparameter a und c mit dem Gesundheitszustand der Kathode und der Vollzelle dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

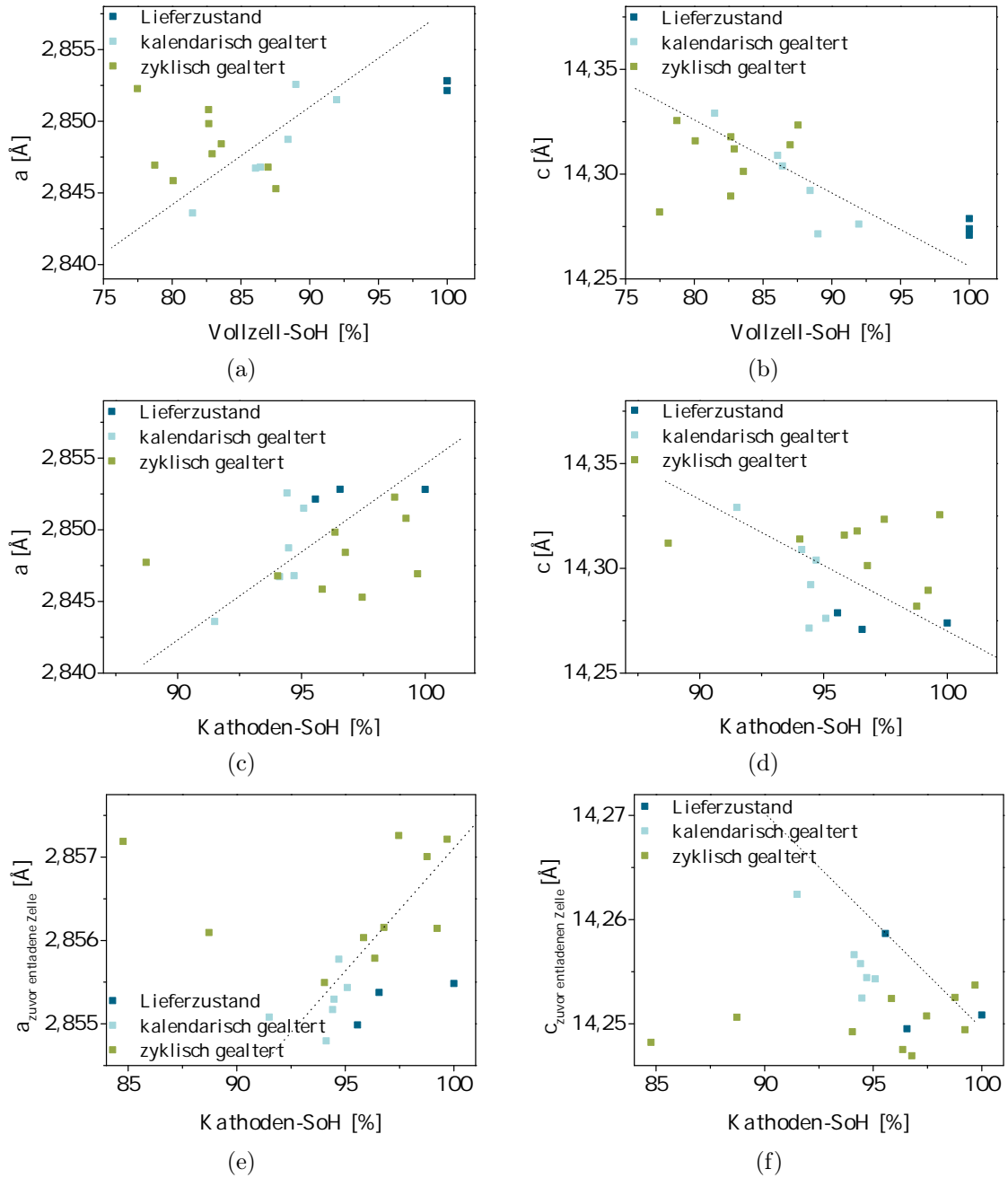


Abbildung 4.12.: (a)-(d) Entwicklung der Gitterparameter a und c mit dem Gesundheitszustand der Kathode bzw. Vollzelle bei *direkt nach der Öffnung* durchgeführten Messungen. (a) Auftragung des Gitterparameters a gegen den Vollzell-SoH. (b) Auftragung des Gitterparameters c gegen den Vollzell-SoH. Auftragung des Gitterparameters a gegen den Kathoden-SoH. (d) Auftragung des Gitterparameters c gegen den Kathoden-SoH. Auftragung der Gitterparameter (e) a und (f) c gegen den Kathoden-SoH der *nachgeladenen* Kathodenmaterialien.

Aus den Diagrammen geht hervor, dass der Gitterparameter a mit zunehmendem SoH

steigt, der Gitterparameter c hingegen sinkt. Folglich nimmt auch der Lithium-Gehalt der Kathoden mit dem SoH ab. Die Gitterparameter der verschiedenen Lieferzustandszellen sind nahezu identisch, obwohl sie sich im Kathoden-SoH unterscheiden. Daraus lässt sich ableiten, dass die Kathodenkapazität bzw. die Lithium-Einlagerungsfähigkeit der Kathode durch einen Lithium-Verlust wahrscheinlich nicht beeinflusst wird.

Um Aussagen über Strukturveränderungen aufgrund von Alterungserscheinungen der Kathode zu treffen, muss demnach der Lithiumgehalt der Kathode bekannt bzw. bei allen untersuchten Kathodenmaterialien gleich sein. Der Lithiumgehalt der untersuchten Kathoden wurde mittels ICP-OES bestimmt. Die Auftragung der aus den XRD-Messungen erhaltenen Gitterparameter c gegen den Lithiumgehalt in Abbildung 4.13(a) zeigt den bestehenden Zusammenhang. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter a und dem Lithiumgehalt wurde jedoch nicht erkannt.

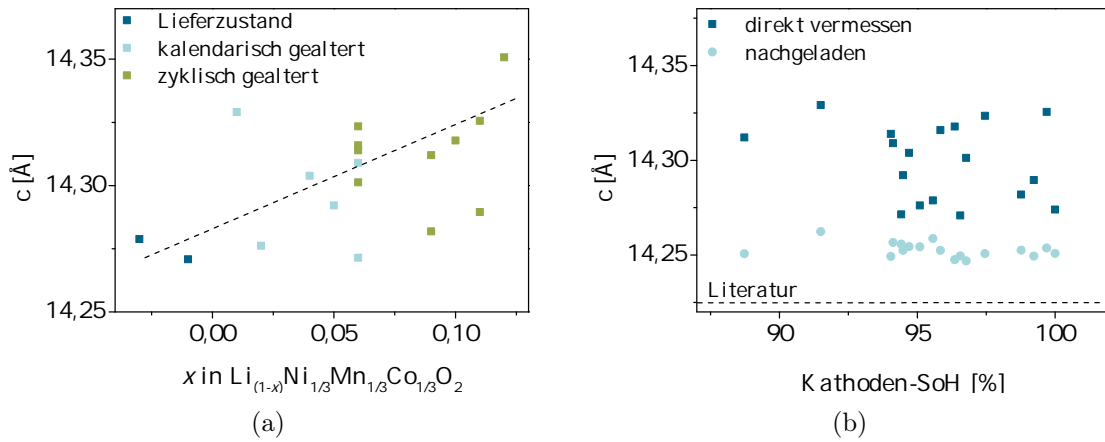


Abbildung 4.13.: (a) Auftragung der Gitterparameter c gegen den Lithiumgehalt der Kathodenmaterialien. Die gestrichelte Linie entspricht der von Buchberger et al. durch *in-situ* XRD-Messungen ermittelten Beziehung zwischen dem Gitterparameter c und der Zusammensetzung der Verbindung^[51]. (b) Vergleich der Werte für den Gitterparameter c der *direkt nach der Öffnung* vermessenen Kathoden (dunkelblau) und der in der Halbzelle *nachgeladenen* Kathoden (hellblau).

Bei einigen der gealterten Proben weicht der ermittelte Wert für c jedoch um bis zu 0,050 Å vom erwarteten Wert ab. Es ist demnach wahrscheinlich, dass c nicht nur durch den Lithiumgehalt des NMCs bestimmt wird, sondern auch von der Alterung des Materials abhängt. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden die Kathoden in Knopfzellen vollständig entladen (mit Lithium geladen) und anschließend röntgendiffraktometrisch untersucht (Abbildung 4.13(b)). Durch das Entladen der Kathoden sollte der Lithium-Verlust durch die Alterung in der Vollzelle ausgeglichen worden sein, d.h. die jeweilige Kathode sollte nun die maximal mögliche Menge an Lithium enthalten haben. Erwartungsgemäß sinkt der Wert des Gitterparameters c aller Kathodenmaterialien durch das Entladen. Anzumerken ist jedoch, dass der Wert bei allen untersuchten Kathoden höher als der Literaturwert liegt. Diese Beobachtung könnte zum

einen in der Alterung der Materialien begründet sein, zum anderen könnte eine etwas vom angegebenen Wert abweichende Kombination der Übergangsmetalle vorliegen^[122,185]. Eine solche Abweichung von der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ wurde für nahezu alle der vorgealterten Kathodenmaterialien durch ICP-OES-Messungen festgestellt.

In Abbildung 4.12(e-f) sind die Gitterparameter a und c gegen den Kathoden-SoH der entladenen Materialien dargestellt. Die ermittelten Werte für die Gitterparameter sind hierfür im Anhang in Tabelle A.5 aufgeführt. Im Gegensatz zu den direkt vermessenen Zellen wird deutlich, dass die Unterschiede der Gitterparameter für die entladenen Zellen untereinander deutlich geringer sind. Die Zusammenhänge zwischen den Gitterparametern und dem Kathoden-SoH bleiben auch bei diesen Messungen bestehen. Der Gitterparameter a steigt und der Gitterparameter c sinkt mit steigendem Kathoden-SoH. Auffällig ist außerdem, dass die Gitterparameter a aller zyklisch gealterten Kathoden deutlich größer und die Gitterparameter c deutlich geringer sind als die der anderen Kathoden. Eine mögliche Ursache könnte eine stärkere Übergangsmetallauflösung auf Seiten der zyklisch gealterten Kathoden sein, da hierbei eine Zunahme des Gitterparameters c bei gleichzeitiger Abnahme des Gitterparameters a beobachtet wird^[8].

Rasterelektronenmikroskopie (REM) Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden die Kathodenmaterialien im Hinblick auf die Alterungsauswirkungen auf ihre Mikrostruktur hin untersucht. In Abbildung 4.14 sind eine Aufnahme der Oberfläche (a) einer Lieferzustandskathode LZ1 sowie Querschnittsbilder (b-d) in unterschiedlichen Auflösungen gezeigt.

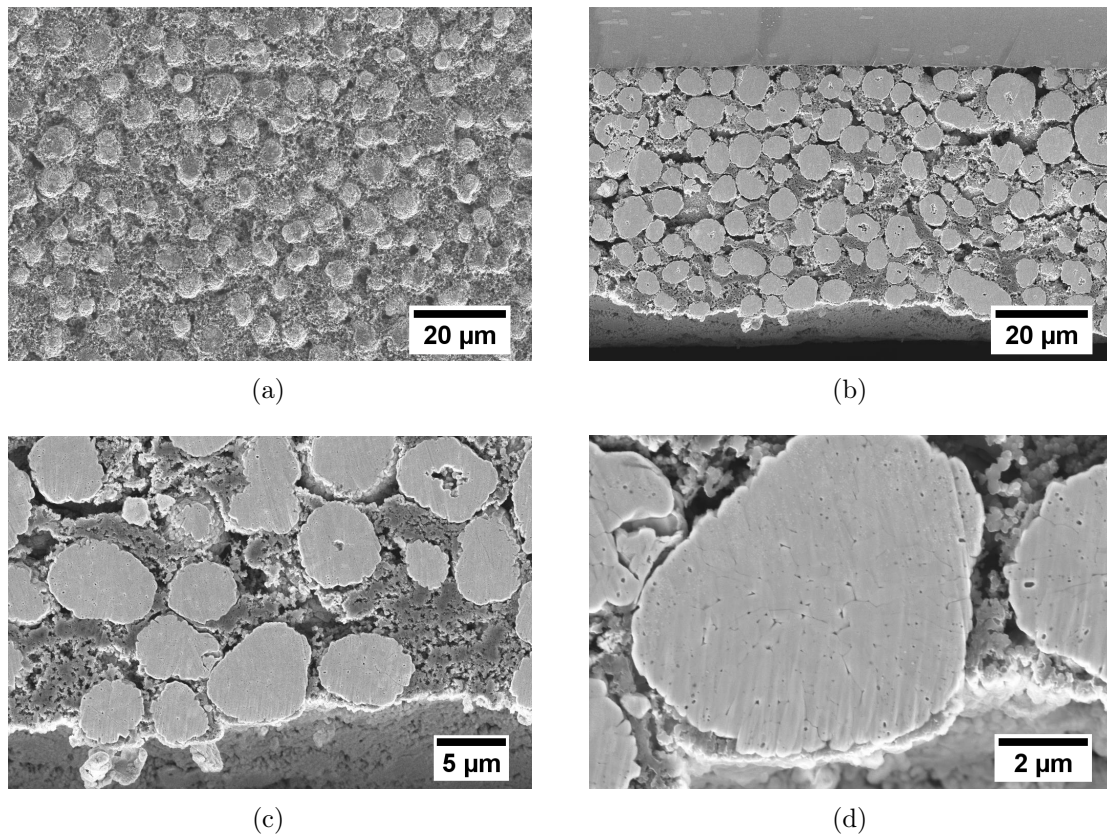


Abbildung 4.14.: REM-Aufnahmen der Lieferzustandskathode LZ1. (a) Oberflächenaufnahme. (b-d) Querschnittsaufnahmen in den Vergrößerungen 1:1.000, 1:3.000 und 1:10.000-fach.

Die Oberflächenaufnahme der Lieferzustandskathode in Abbildung 4.14(a) zeigt sphärische gleichmäßig angeordnete NMC-Partikel, die von einer porösen Substanz, einer Mischung aus Leitadditiv und Binder, umgeben sind. Die Bilder in der Abbildung 4.14(b-d) zeigen, wie die Partikel umgeben von Binder und Leitadditiv im Querschnitt liegen. Am oberen Rand der Abbildung 4.14(b) ist ein Teil des Stromsammlers sichtbar. Die Aufnahme ermöglicht außerdem eine Abschätzung der Größe der NMC-Partikel sowie der Schichtdicke der Elektrode. Im Durchschnitt beträgt die Schichtdicke $68\text{ }\mu\text{m}$ und die Schichtdichte $2,5\text{ g cm}^{-3}$. Die NMC-Partikel besitzen einen Durchmesser zwischen $3\text{ }\mu\text{m}$ und $13\text{ }\mu\text{m}$, der mittlere Durchmesser beträgt dabei $6,0 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$. Die Feinstruktur des NMC-Partikels ist in Abbildung 4.14(d) zu sehen. Jedes sphärische Partikel ist dabei aus einzelnen Kristallen zusammengesetzt. Die Korngrenzen der Kristallite stellen schnelle Diffusionswege für die Lithium-Ionen in das Partikelinnere dar. Diese Tatsache führt dazu, dass gerade an diesen Korngrenzen bevorzugt Risse und Brüche entstehen.

4.2.3. Auswertung der Alterungsreihen

Die Ergebnisse der verschiedenen Analysemethoden für die Alterungsreihen aus Tabelle 3.10 (der kalendarischen Alterung) und Tabelle 3.11 (der zyklischen Alterung) werden in den folgenden Unterabschnitten beschrieben. Zunächst werden die Ergebnisse der kalendarischen Alterung dargelegt und diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der zyklischen Alterung beschrieben und analysiert.

Kalendarische Alterung

Die untersuchten Kathodenmaterialien werden nach der Art der kalendarischen Alterung in verschiedene Reihen einsortiert, in denen sich jeweils ein Alterungsparameter ändert. Einige der Kathodenmaterialien sind dabei Bestandteil mehrerer Reihen. Unterschieden wird zwischen der SoH-, SoC- und der Temperatur-Reihe (vgl. Tabelle 3.10). Die Ergebnisse stellen diese Reihen gegenüber. In Abbildung 4.15 sind sowohl der Kathoden-SoH und der SoH bezogen auf den Diffusionskoeffizienten SoH(Diff) (vgl. Gleichung 3.5) gegen unterschiedliche Bedingungen während der kalendarischen Alterung aufgetragen. Zudem sind auch die Cyclovoltammogramme der kalendarisch gealterten Zellen gegenübergestellt.

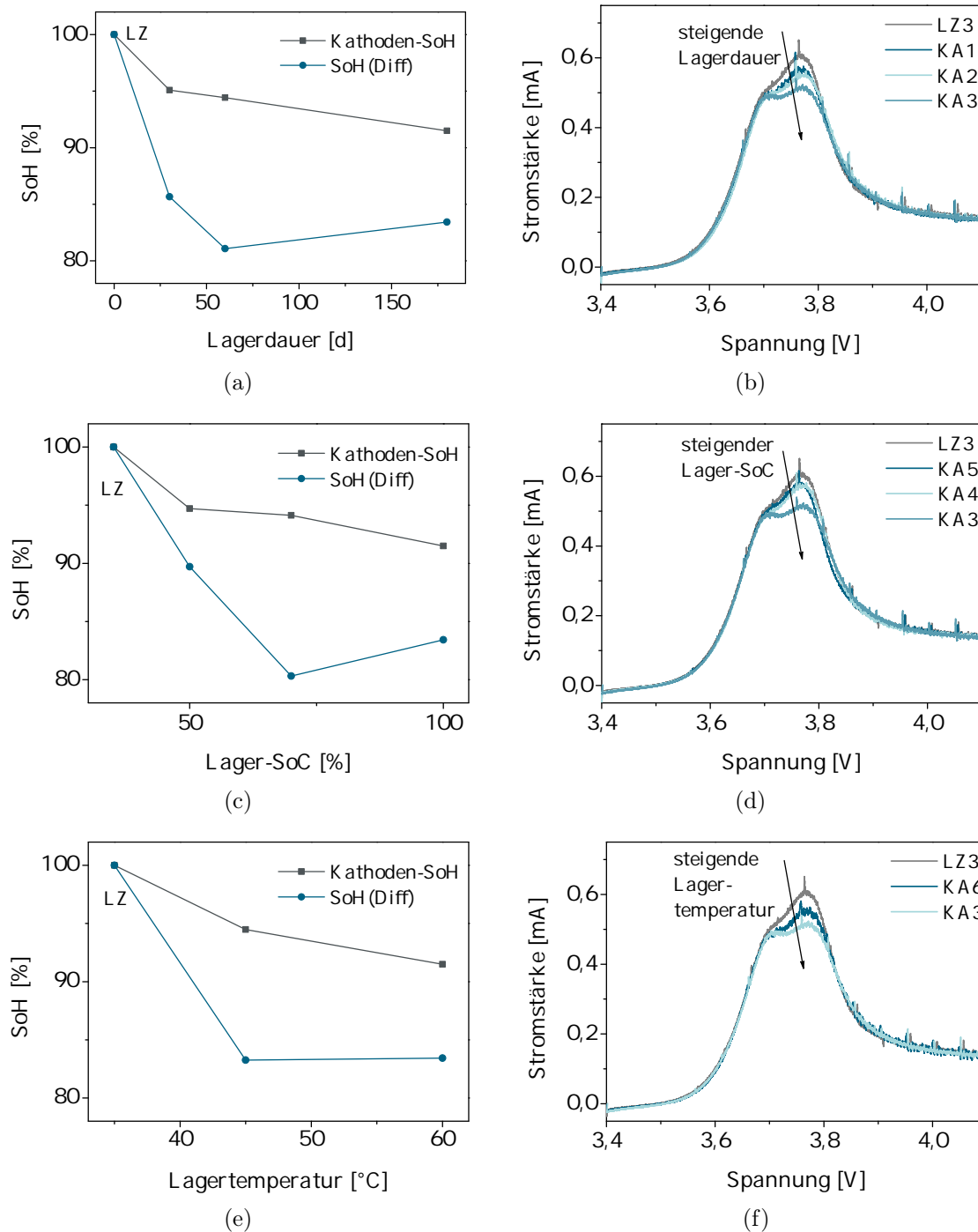


Abbildung 4.15.: Auftragung des Kathoden-SoH und des SoH(Diff) gegen (a) die Lagerdauer, (c) den Lager-SoC und (e) die Lagertemperatur. Cyclovoltammogramme der Kathoden LZ3 und (b) KA1-3 mit steigender Lagerdauer, (d) KA3-5 mit steigendem Lager-SoC und (f) KA3, KA6 mit steigender Lagertemperatur. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan des 3. Zyklus.

Elektrochemische Charakterisierung (kalendarische Alterung) Die Kathoden der SoH-Reihe (vgl. Tabelle 3.10) wurden automotiven Vollzellen entnommen, die bei einem SoC von 100 % und einer gleichen Temperatur von 60 °C unterschiedlich lange gelagert wurden. In Abbildung 4.15(a-b) sind die Entwicklungen der einzelnen untersuchten Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Lagerdauer dargestellt. Mit zunehmender Lagerdauer sinkt die Kapazität der Kathode und damit auch der Vollzelle (vgl. Tabelle A.1). Eine mögliche Folge ist der um 15 % niedrigere relative Lithium-Diffusionskoeffizient nach 180 Tagen Lagerung. Diese Verringerung könnte Hinweise auf das Vorliegen verschiedener Alterungseffekte geben. Eine Lagerung bei hohem Ladezustand der Vollzelle und bei hoher Temperatur kann zu einer Elektrolytoxidation und damit zu einem Impedanzanstieg führen^[7]. Durch die Elektrolytzersetzung verringert sich zum einen die Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen im Elektrolyten, zum anderen kann durch die Ablagerung von Elektrolytresten auf der Kathodenoberfläche eine Diffusionsbarriere entstehen. Bei den vorliegenden Bedingungen kann *cation mixing* auftreten^[121,122], da alle Zellen im geladenen Zustand, in Bezug auf Lithium demnach entladenen Zustand, gelagert wurden. Nickel-Ionen können im lithiumfreien Zustand auf die Li-Plätze diffundieren, wodurch es zu einer Kapazitätsverringerung und zu einer Erniedrigung der relativen Lithium-Diffusionsgeschwindigkeit kommt. Den Vorwärtsscans der Cyclovoltammogramme ist eine Abnahme des Peakstroms im zweiten Nickel-Oxidationspeak mit zunehmender Lagerdauer zu verzeichnen. Dies entspricht einer Abnahme des Flächenverhältnisses mit abnehmendem SoH. Die Lieferzustandskathode weist das niedrigste Flächenverhältnis auf.

Es fällt außerdem auf, dass die Fläche unter dem CV-Peak mit zunehmender Lagerdauer abnimmt.

Die Kathoden der SoC-Reihe wurden automotiven Vollzellen entnommen, die bei einer Temperatur von 60 °C und einer Lagerdauer von 180 Tagen bei unterschiedlichen Ladezuständen (50, 70 und 100 % SoC) gelagert wurden. In Abbildung 4.15(c-d) sind die Entwicklungen der einzelnen untersuchten Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Lagerdauer dargestellt. Mit zunehmendem SoC nehmen der Vollzell-SoH und der Kathoden-SoH bei gleicher Lagerdauer und- temperatur ab (vgl. Tabelle A.1). Aus Abbildung 4.15(c) geht hervor, dass der SoH der bei 50 und 70 % SoC gelagerten Kathoden sich um weniger als 1 % unterscheidet. Der relative Lithium-Diffusionskoeffizient ist mit 0,331 (SoH(Diff)=80,3 %) für die bei einem SoC von 70 % gelagerten Kathode am geringsten. Allerdings sind auch hier die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kathoden relativ gering (Abbildung 4.16(c)). Zudem wurden pro Kathodenmaterial nur zwei Messungen durchgeführt, die zum Teil stark voneinander abweichen (Tabelle A.3), sodass die gemessenen relativen Diffusionskoeffizienten wahrscheinlich mit einem hohen Fehler behaftet sind.

Den Vorwärtsscans der Cyclovoltammogramme (vgl. Abbildung 4.15(d)) ist eine Abnahme des Peakstroms im zweiten Nickel-Oxidationspeak mit zunehmendem Lager-SoC zu verzeichnen. Die CVs von KA4 und KA5 unterscheiden sich nur minimal voneinander, da ihr Kathoden-SoH auch nahezu identisch ist. Das CV der KA5 zeichnet sich durch die mit 0,224 V geringste

Halbwertsbreite aller untersuchten Kathoden aus. Durch die Erstladung der Zelle auf den Lager-SoC könnte möglicherweise eine bessere Ordnung der Kationen oder ein einheitlicher Oxidationszustand erreicht werden.

In der Temperaturreihe wurden zwei Kathodenmaterialien untersucht, die bei einem SoC von 100 % für 180 Tage entweder bei 45 oder bei 60 °C gelagert wurden. Die Entwicklung der einzelnen untersuchten Materialeigenschaften zeigt die Abbildungen 4.15(e-f). Der Vollzell- und der Kathoden-SoH nehmen mit zunehmender Lagertemperatur ab (vgl. Tabelle A.1). Der relative Lithium-Diffusionskoeffizient der beiden kalendarisch gealterten Kathoden ist nahezu gleich. Die Temperatur scheint somit einen eher geringen Einfluss auf den relativen Diffusionskoeffizienten zu haben. Die Cyclovoltammogramme der untersuchten Kathoden zeigt Abbildung 4.15(f). Mit zunehmender Lagertemperatur nimmt der Peakstrom des zweiten Peaks (ca. 3,78 V) ab, während der des ersten Peaks (ca. 3,70 V) nahezu gleich bleibt.

CV-Auswertung, XRD-Analyse (kalendarische Alterung) In Abbildung 4.16 sind die Flächenverhältnisse und Peakbreiten gegen (a) die Lagerdauer, (c) den Lager-SoC (c) die Lager-Temperatur dargestellt. Die Abbildung enthält zusätzlich die Auftragung der Gitterparameter a und c gegen (b) die Lagerdauer, (d) den Lager-SoC und (f) die Lagertemperatur.

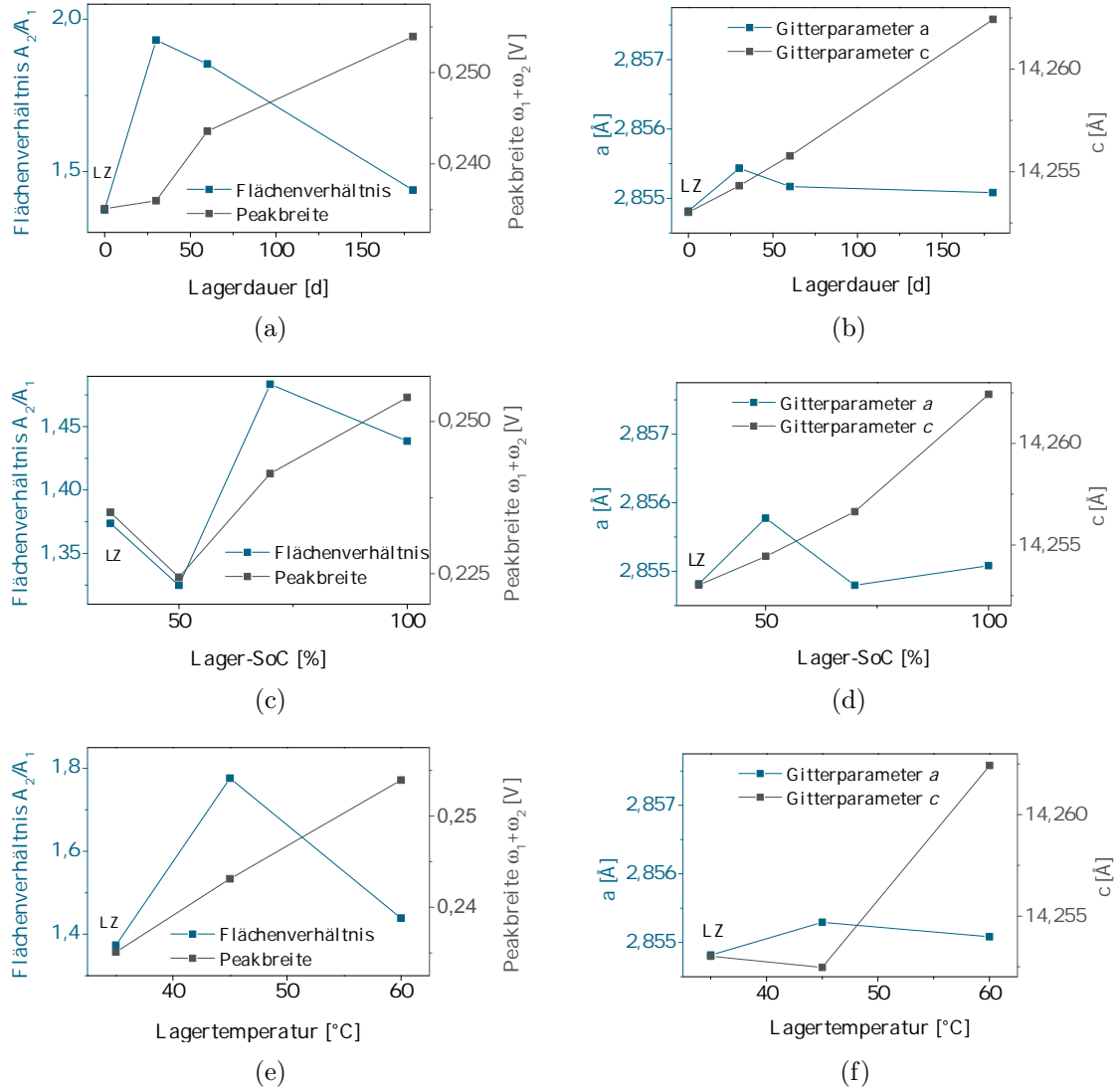


Abbildung 4.16.: Auftragung des Flächenverhältnisses und der Peakbreite aus den Cyclovoltammogrammen gegen (a) die Lagerdauer, (c) den Lager-SoC (c) die Lager-Temperatur. Auftragung der Gitterparameter a und c gegen (b) die Lagerdauer, (d) den Lager-SoC und (f) die Lagertemperatur.

Die Halbwertsbreite des CV-Peaks in Abbildung 4.16(a) verzeichnet eine Zunahme mit steigender Lagerdauer. Diese Tatsache spricht ebenfalls für eine größere Unordnung der Kationen im Kristallgitter der gealterten Kathoden. Das Flächenverhältnis der Kathodenmaterialien aus der SoH-Reihe folgt keinem eindeutigen Trend. In Abbildung 4.16(b) wird gezeigt, dass sich

der Gitterparameter c der Zellen nur geringfügig von der Lieferzustandskathode unterscheidet. Insgesamt bewegen sich die Unterschiede in einem sehr kleinen Bereich. Der Wert für den Gitterparameter a der Kathode KA3 ist um etwa $0,0005 \text{ \AA}$ geringer als der der Kathode LZ3, der Gitterparameter c ist um $0,11 \text{ \AA}$ größer. Mit zunehmender Lagerdauer sinkt der Gitterparameter a , wobei c steigt. Der Schichtabstand nimmt folglich mit sinkendem SoH und steigender Lagerdauer zu. Im Anhang in Abbildung A.4 sind die Röntgendiffraktogramme der untersuchten Kathoden LZ3 und KA1-3 dargestellt.

Sowohl das Flächenverhältnis als auch die Halbwertsbreite des CV-Peaks in Abbildung 4.16(a) sind für LZ3 und KA5 nahezu identisch. In Abbildung 4.16(b) wird gezeigt, dass mit zunehmendem Lager-SoC der Gitterparameter c steigt, wobei für den Gitterparameter a kein Trend beobachtet wurde. Allerdings sind für a auch nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Kathoden vorhanden. Bei den Kathoden, die direkt nach der Entnahme aus der Vollzelle röntgendiffraktometrisch untersucht wurden, wurde ein ähnlicher Trend für c beobachtet, der auf den Lithium-Verlust der Vollzelle zurückgeführt werden konnte^[51,126,138]. Der Trend bei den vollständig entladenen Kathoden lässt sich hingegen u.a. durch die Herauslösung von Übergangsmetallen aus dem NMC erklären^[8,9]. Dadurch kann weniger Lithium in die Struktur eingelagert werden, wodurch ein Kapazitätsverlust und eine Vergrößerung der Schichtabstände eintritt^[8,9].

Das Flächenverhältnis beider Peaks der Temperatur-Reihen-Zellen nimmt mit zunehmender Temperatur ab (vgl. Abbildung 4.16(e)). Für die Halbwertsbreite der CV-Peaks wurde eine Zunahme mit steigender Temperatur bzw. fallendem Kathoden-SoH verzeichnet, ähnlich wie bei den anderen kalendarisch gealterten Kathodenmaterialien. Zwischen den Röntgendiffraktogrammen der drei Kathoden aus der Temperatur-Reihe sind nur geringe Unterschiede vorhanden, sowohl die Lagen der Reflexe als auch deren Intensitäten sind sehr ähnlich. Der Gitterparameter a sinkt mit zunehmender Lagertemperatur, c steigt hingegen (Abbildung 4.16(f)). Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, wie im vorherigen Paragraph ausführlich erläutert, die verminderte Lithium-Einlagerungsfähigkeit der Kathoden.

REM-Analyse (kalendarische Alterung) Die elektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) der Kathodenoberflächen der Lieferzustandskathode (LZ1) und den kalendarisch gealterten Kathoden KA1-KA3 sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

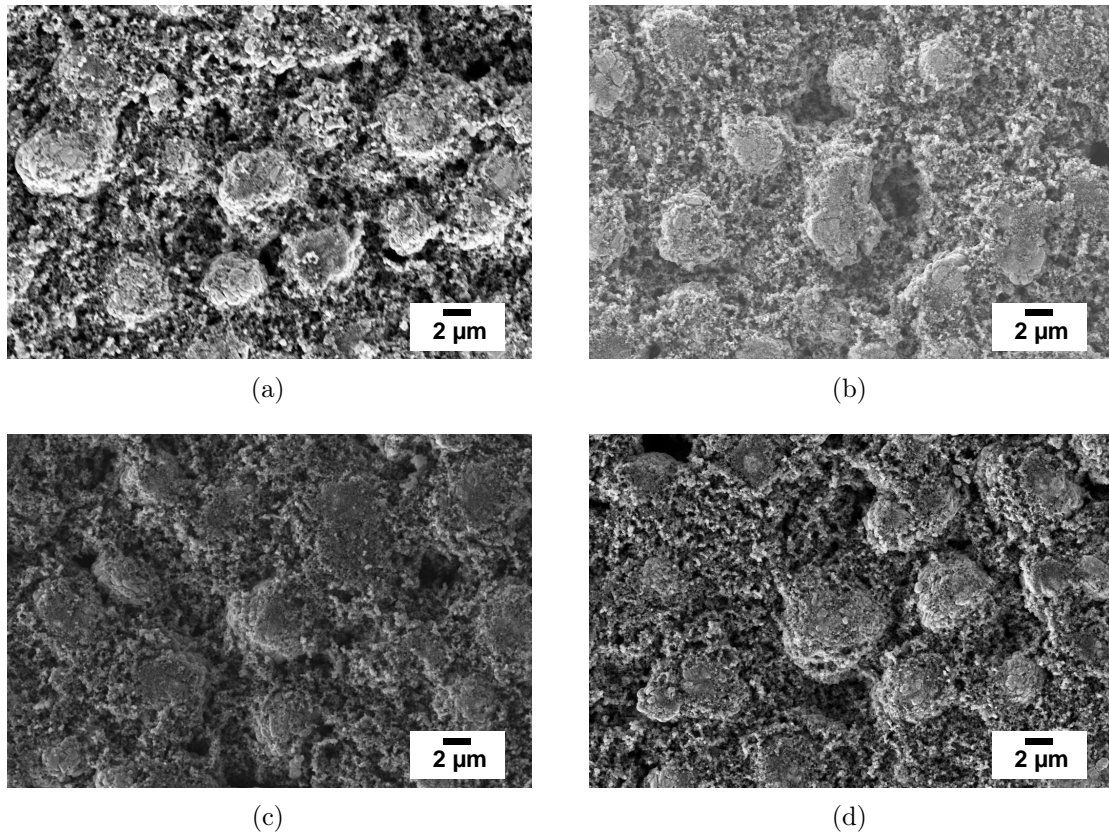


Abbildung 4.17.: REM-Oberflächenaufnahmen in 3.000facher Vergrößerung der (a) Lieferzustandskathode LZ1 und (b) KA1, (c) KA2 und (d) KA3.

Es lässt sich erkennen, dass die Bindermenge auf den NMC-Partikeln mit steigender Lagerdauer abnimmt. Diese Tatsache könnte zum einen daher rühren, dass der Binder bei der Zellöffnung entfernt wurde, zum anderen aber auch, dass sich der Binder während der Lagerung zersetzt hat.

Auch für die Kathodenmaterialien KA4-5 sind nur REM-Aufnahmen der Kathodenoberfläche vorhanden (s. Abbildung A.5). Bei allen gelagerten Kathoden scheint die Bindermenge auf den Partikeln etwas geringer als bei der Lieferzustandskathode zu sein. In den REM-Aufnahmen der Kathodenoberflächen der Temperaturreihe (s. Abbildung A.5) sind keine Veränderungen im Vergleich zur Lieferzustandskathode zu erkennen.

Zyklische Alterung

Die untersuchten Kathodenmaterialien werden nach der Art der zyklischen Alterung in verschiedene Reihen einsortiert, in denen sich jeweils ein Alterungsparameter ändert. Einige der Kathodenmaterialien sind dabei Bestandteil mehrerer Reihen. Unterschieden wird zwischen der Temperatur-, der C-Raten- und der SoH-Reihe (vgl. Tabelle 3.11). Die Abbildungen 4.18 und 4.20 zeigen dabei die Entwicklungen der untersuchten Materialeigenschaften.

Elektrochemische Charakterisierung (Zyklische Alterung) In Abbildung 4.18(a,c) und (e) ist der Kathoden-SoH und der SoH(Diff) gegen die Temperatur, die C-Rate und den Vollzell-SoH aufgetragen. Die zu den Reihen dazugehörigen CV-Messungen sind in 4.18(b,d) und (f) dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

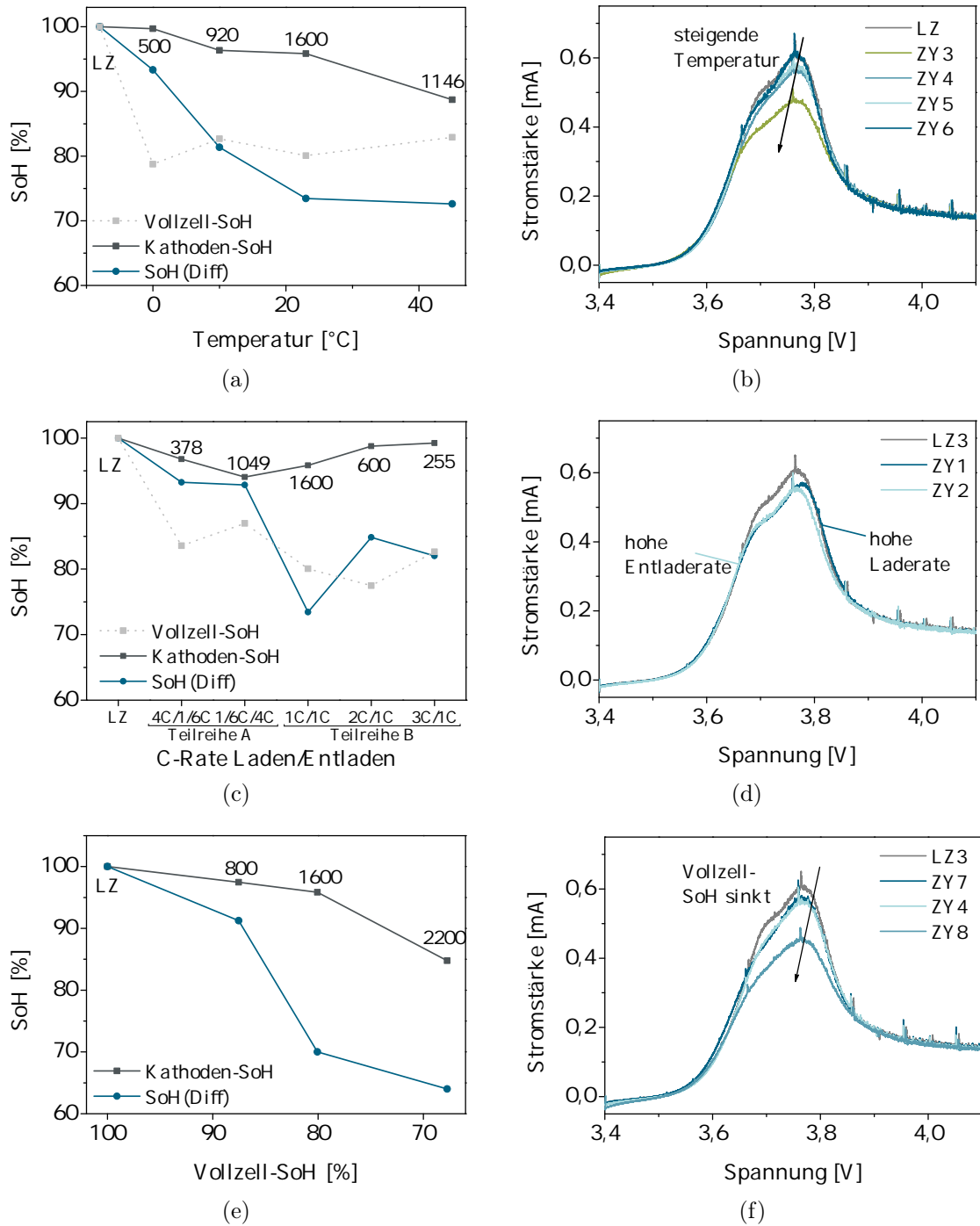


Abbildung 4.18.: Auftragung des Kathoden-SoH und des SoH(Diff) (a) gegen die Temperatur, (b) die C-Rate und (c) den Kathoden-SoH. Zusätzlich ist die Anzahl der durchlaufenen Zyklen angegeben. Cyclovoltammogramme der Kathoden LZ3 und der Zellen (b) ZY3-6 mit steigender Temperatur, (d) ZY1-2 mit unterschiedlichen C-Raten und (f) ZY4, ZY7-8 mit sinkendem Vollzell-SoH. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan des 3. Zyklus.

Aus Abbildung 4.18 geht hervor, dass die Kathoden-SoHs für alle gealterten Kathoden deutlich nach oben hin von dem Vollzell-SoH abweichen (vgl. Abbildung 4.18). Der größte Unterschied zwischen Vollzell-Kathoden-SoH wurde mit etwa 21 % für die bei 0 °C zyklisierte Kathode (ZY6) festgestellt (vgl. Abbildung 4.18). Alle vermessenen Kathoden unterscheiden sich auch in der Zahl der absolvierten Zyklen und damit auch im Ladungsdurchsatz. Folglich sind alle Materialeigenschaften bzw. Parameter nur schwer vergleichbar.

Es wurden Zellen aus der Temperatur-Reihe bei vier verschiedenen Temperaturen zyklisiert, jeweils bis zu einem Vollzell-SoH von $80 \pm 3\%$ (vgl. Abbildung 4.18(a,b)). Die Kathoden-SoHs nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Die bei 0 °C zyklisierte Kathode weist einen Kathoden-SoH von nahe 100 % auf, was zum Teil in der vergleichsweise geringen Zyklenanzahl von 500 Zyklen begründet liegt. Bei niedrigen Temperaturen altert die Vollzelle verhältnismäßig stark, u.a. durch Li-Plating, sodass der Ziel-Vollzell-SoH von 80 % bereits nach einer geringen Anzahl von Zyklen erreicht wird. Auch der relative Lithium-Diffusionskoeffizient nimmt mit dem Kathoden-SoH, demnach mit sinkender Zyklisiertemperatur, zu. Es wird deutlich, dass der relative Diffusionskoeffizient zunächst mit steigender Zyklisiertemperatur sinkt, für die bei 23 °C und 45 °C zyklisierten Kathoden jedoch nahezu konstant ist. Allerdings ist auch hier die unterschiedliche Zyklenanzahl zu beachten, sodass keine quantitativen Aussagen möglich sind. Die Abnahme der relativen Diffusionskoeffizienten lässt sich wahrscheinlich auch bei dieser Reihe mit einer Zunahme der Kationenmischung erklären. Die Zellen wurden während der Zelltests zunächst galvanostatisch geladen, anschließend wurde eine CV-Phase durchgeführt. Durch die CV-Phase werden die in der Kathode vorhandenen Lithium-Ionen vollständig extrahiert, sodass an diesem Punkt theoretisch eine Wanderung der Nickel-Ionen auf die Lithiumplätze möglich ist. Aufgrund einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur, ist die Wahrscheinlichkeit für die Bewegung von Nickel-Ionen in die Lithiumschicht bei hohen Temperaturen deutlich größer als bei niedrigen.

Die Cyclovoltammogramme der Kathoden der Temperaturreihe zeigt Abbildung 4.18(b). Die Kapazitätsabnahme der Kathoden mit steigender Zyklisiertemperatur zeigt sich in der Abnahme der Peakflächen. Auch bei der Kathode ZY6 ist eine leichte Abnahme der Peakfläche zu verzeichnen, obwohl sie über einen Kathoden-SoH nahe 100 % verfügt. Die Flächenabnahme könnte durch den geringeren relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten der gealterten Kathode bedingt sein, da zwischen beiden Größen ein direkter Zusammenhang besteht. Das Peakmaximum des ersten Peaks (ca. 3,7 V) verschiebt sich mit steigender Zyklisiertemperatur geringfügig zu kleineren Spannungen. Die Lage des Peakmaximums des zweiten Peaks ist hingegen bei allen in dieser Reihe untersuchten Kathoden in etwa gleich.

In der C-Raten-Reihe (vgl. Tabelle 3.11) wurden insgesamt fünf Kathodenmaterialien untersucht (vgl. Abbildung 4.18(c,d)). Die zugehörigen Vollzellen wurden zuvor bei einer Temperatur von 23 °C mit verschiedenen C-Raten zyklisiert. Die Ergebnisse der Charakterisierungen werden in zwei Teilreihen (Teilreihe A und Teilreihe B) diskutiert, da bei den Zyklisierungen teils mehr als ein Parameter variiert wurde. Werden die mit 4C geladenen/entladenen Zellen

verglichen, lässt sich vermuten, dass die Alterung bei hohen Laderaten stärker ist als bei niedrigen (Teilreihe A).

Der SoH dieser beiden Zellen unterscheidet sich nur um 3 %, obwohl die Schnellentlade-Zelle zuvor die dreifache Anzahl an Zyklen absolviert hatte. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei der Auswertung der Teilreihe B, in der die Laderate bei gleichbleibender Entladerate variiert wurde. Auch hier wurde zwar eine Abnahme des Kathoden-SoH mit abnehmender Laderate festgestellt, die Zyklenzahl war jedoch auch bei dieser Teilreihe stark unterschiedlich. Der Verlauf des relativen Diffusionskoeffizienten ist dem des Kathoden-SoH ähnlich. Die relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten sind bei den beiden Kathoden der Teilreihe A (Schnell-Laden/Entladen) vergleichsweise hoch und liegen bei über 90 %. Somit tritt in beiden untersuchten Kathoden *cation mixing* nur in geringem Maße auf. Es fällt auf, dass der relative Diffusionskoeffizient der schnellentladenen Kathode größer ist, als deren Kathoden-SoH. Bei dieser Kathode scheinen demzufolge andere Alterungsmechanismen als das *cation mixing* die entscheidenden Einflussfaktoren zu sein. Bei der zweiten Reihe wurden deutlich größere Abweichungen zwischen dem Kathoden-SoH und dem relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten festgestellt. Der mit 0,303 (SoH(Diff)=73,4 %) geringste relative Lithium-Diffusionskoeffizient wurde für die bei 1C/1C zyklisierte Kathode ermittelt, obwohl deren Kathoden-SoH im Bereich der anderen Kathoden lag. Der verhältnismäßig geringe relative Lithium-Diffusionskoeffizient könnte entweder durch die hohe Zyklenanzahl oder aber durch die Zyklisierungsbedingungen bedingt sein. Die relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten der beiden Kathoden, die bei 2C/1C bzw. 3C/1C zyklisiert wurden, sind ebenso deutlich geringer als deren Kathoden-SoH. Problematisch bei der Betrachtung und dem Vergleich der relativen Diffusionskoeffizienten der Kathoden dieser Reihe sind die unterschiedlichen Chargen der Vollzellen. Es ist nicht bekannt, wie hoch die Werte für den SoH und den relativen Lithium-Diffusionskoeffizient der ungealterten Kathoden waren, sodass die ermittelten Werte der gealterten Kathoden wahrscheinlich stark von den tatsächlichen abweichen, da diese auf die am wenigsten gealterte Lieferzustandselektrode bezogen wurden.

Abbildung 4.18(d) zeigt die Cyclovoltammogramme der untersuchten Kathodenmaterialien der Teilreihe A (vgl. Tabelle 3.11). Die Cyclovoltammogramme der Kathoden ZY1 und ZY2 sind dem der Lieferzustandskathode von der Form und von dem Peakverhältnis her sehr ähnlich, bei beiden wurde jedoch eine Abnahme der Peakfläche verzeichnet. Der zweite Teilpeak bei ungefähr 3,78 V ist im CV der Kathode ZY1, die mit einer hohen Laderate zyklisiert wurde, etwas zu höheren Spannungen hin verschoben. Eine solche Verschiebung wurde bei allen untersuchten Kathoden dieses Materials beobachtet. Die CVs der Kathoden der Teilreihe B (vgl. Tabelle 3.11) sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

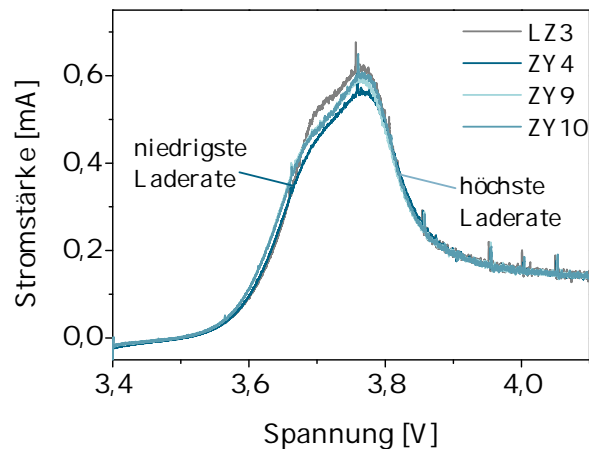


Abbildung 4.19.: Cyclovoltammogramme der Kathoden LZ3, ZY3, ZY9 und ZY10 der Teilreihe B. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan des 3. Zyklus.

Im CV der Kathode ZY4 (1C/1C) sind die Höhen der beiden Teilpeaks gegenüber dem CV der Lieferzustandskathode reduziert, besonders die des ersten. Bei den CVs der Kathoden ZY9 und ZY10 ist die Peakhöhe des ersten Teilpeaks stärker reduziert. Die Peakhöhe des zweiten Peaks entspricht im Falle der Kathode ZY9 in etwa der der Lieferzustandskathode. Die beschriebenen Unterschiede in den CVs spiegeln sich auch in den Flächenverhältnissen wieder (Abbildung 4.20(c)).

Die SoH-Reihe besteht aus drei Zellen, die bis zu verschiedenen Vollzell-SoHs zyklisiert wurden. Die Zyklisierung der Zellen erfolgte jeweils mit Lade-/Entladerate von 1C bei einer Temperatur von 23 °C (vgl. Abbildung 4.18(e,f)). Der Kathoden-SoH der Zellen sinkt wie erwartet mit der Zyklenanzahl. Der Kathoden-SoH der am stärksten gealterten Zelle liegt bei 84,8 %. Bei den Kathoden-SoHs fällt auf, dass die Kathoden am Anfang der Zyklisierung deutlich weniger altern als im späteren Verlauf. Der relative Lithium-Diffusionskoeffizient nimmt ebenfalls mit der Zyklenzahl von 0,412 (SoH(Diff)= 100 %) auf 0,262 (SoH(Diff)= 63,5 %) ab und ist bei allen Kathoden dieser Reihe niedriger als deren Kathoden-SoH. Bei der durch 1600 Zyklen gealterten Kathode wurde ein verhältnismäßig niedriger relativer Lithium-Diffusionskoeffizient beobachtet. Das könnte bedeuten, dass der Lithium-Diffusionskoeffizient ab einer gewissen Zyklenzahl, hier zwischen 800 und 1600 Zyklen, sehr stark abnimmt. Die Zellen stammen aus derselben Charge, was bedeutet, dass sie direkt verglichen werden können.

In den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 4.18(f)) wird die beobachtete Kapazitätsabnahme der Kathoden mit zunehmender Zyklenanzahl deutlich. Die Verringerung der Peakfläche im CV scheint proportional zur Kapazitätsabnahme der Kathode zu sein. Mit sinkendem Kathoden-SoH wurde eine leichte Verschiebung der beiden Teilpeaks zu geringeren Spannungen beobachtet. Zudem konnte eine deutliche Verbreiterung des zweiten Peaks verzeichnet werden. Folglich steigt das Flächenverhältnis der CV-Peaks mit abnehmendem Kathoden-SoH (Abbildung 4.20(e)).

CV-Auswertung, XRD-Analyse (Zyklische Alterung) In Abbildung 4.20(a,c) und (e) sind die Flächenverhältnisse und die Peakbreiten gegen die Temperatur, die C-Rate und den Vollzell-SoH aufgetragen. Die zu den Reihen dazugehörigen Gitterparameter a und c sind in 4.20(b,d) und (f) dargestellt.

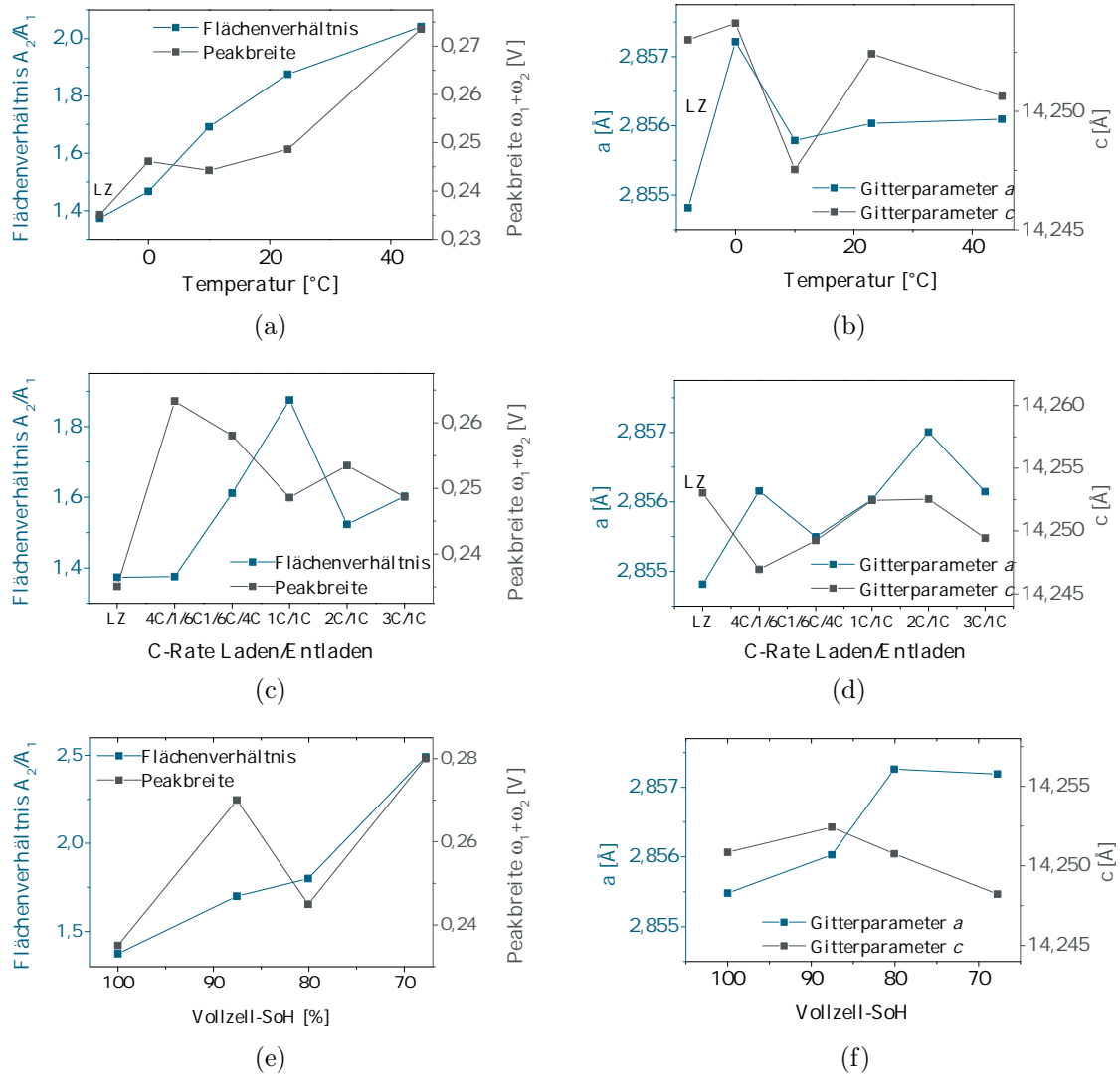


Abbildung 4.20.: Auftragung des Flächenverhältnisses und der Peakbreite gegen (a) die Temperatur, (c) die C-Rate, (e) den Vollzell-SoH. Auftragung der Gitterparameter a und c gegen (b) die Temperatur, (d) die C-Rate und (f) den Vollzell-SoH.

Die Peakbreite der Cyclovoltammogramme der drei Kathoden ZY4-6 aus der Temperatur-Reihe (vgl. Tabelle 3.11) (vgl. Abbildung 4.20(a)) (0 °C, 10 °C, 23 °C) ist sehr ähnlich. Im CV der bei 45 °C zyklisierten ist sie jedoch deutlich höher: Im Vergleich zum CV-Peak der Lieferzustandskathode LZ3 sind alle CV-Peaks der in dieser Reihe untersuchten Kathoden um 0,009 V (ZY5) bis 0,038 V (ZY3) verbreitert. Die deutliche Peakverbreiterung bei der bei

45 °C zyklisierten Kathode spricht für ein beginnendes *cation mixing* bei dieser Probe. Die Vermutung wird auch durch den niedrigen relativen Diffusionskoeffizienten dieser Kathode unterstützt. Die Peakhöhe des ersten Peaks nimmt mit steigender Zyklisiertemperatur deutlich geringer ab, als die des zweiten Peaks. Folglich nimmt das Flächenverhältnis und damit der Anteil an Ni^{3+} -Ionen - im Einklang mit der festgestellten Kapazitätsabnahme - bei einer Erhöhung der Zyklisiertemperatur von 0 °C auf 45 °C um 72 % zu. Die Flächenverhältnisse sind in Abbildung 4.20(a) gemeinsam mit den Peakbreiten gegen die Temperatur aufgetragen. Die Röntgendiffraktogramme der insgesamt fünf Proben (vgl. Abbildung 4.20(b)) unterscheiden sich nur geringfügig. Es fällt zunächst auf, dass der Gitterparameter c der Kathoden ZY3-5 um bis 0,006 Å geringer ist, als der der Lieferzustandskathode LZ3. Für die Kathode ZY6 wurde ein ähnlicher Wert für c wie für die Kathode LZ3 bestimmt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass bei keiner der untersuchten Kathoden eine merkliche Übergangsmetallauflösung stattgefunden hat^[8].

In der Teilreihe A der C-Ratenreihe wurde für die Schnelllade-Kathode (ZY1) ein ähnliches Flächenverhältnis wie für die Lieferzustandskathode LZ3 ermittelt (vgl. Abbildung 4.20(c)). Für die schnellentladene Kathode ZY2 wurde hingegen ein etwas höheres Flächenverhältnis und damit auch ein etwas höherer Ni^{3+} -Anteil festgestellt. Diese Beobachtung könnte in der Tatsache begründet liegen, dass während des Entladevorgangs nicht alle Ni^{4+} -Ionen wieder zu Ni^{2+} -Ionen reduziert wurden, zumal der Entladevorgang ohne CV-Phase durchgeführt wurde. In Teilreihe B ist kein eindeutiger Trend beim Flächenverhältnis erkennbar. Der höchste Wert für das Flächenverhältnis wurde für die Kathode mit der niedrigsten Laderate (ZY4) und der höchsten Zyklenanzahl beobachtet. Deutlich niedrigere Flächenverhältnisse wurden für die beiden anderen Kathoden (ZY9/ZY10) dieser Reihe ermittelt. Das Flächenverhältnis wird somit sowohl von der Zyklenanzahl als auch der Laderate beeinflusst. Die CV-Peakbreite ist bei allen zyklisierten Kathoden deutlich höher als bei der Lieferzustandskathode. In Teilreihe A wurde die größere Peakbreite für die Schnelllade-Zelle (ZY1) (1/6C/4C) festgestellt, obwohl sich diese durch den höheren Kathoden-SoH auszeichnet. Diese Kathode wurde für einen langen Zeitraum einer hohen Spannung ausgesetzt, da die CV-Phase aufgrund des schnellen Ladevorgangs verhältnismäßig lang war. In der während der CV-Phase lithiumfreien Kathode kann es zu einer Diffusion der Übergangsmetall-Ionen in die Lithium-Schicht kommen, weshalb eine Erhöhung der Peakbreite im CV beobachtet wurde. Dies wird bestätigt durch die sehr hohe Peakbreite im CV der bei 3C/1C zyklisierten Kathode. Bei den CVs der beiden anderen Kathoden (ZY4 und ZY9) sind die Peakbreiten sehr ähnlich, obwohl die bei 1C/1C zyklisierte Kathode 1000 Zyklen mehr absolviert hatte.

Auch in der C-Raten-Reihe (vgl. Abbildung 4.20(d)) unterscheiden sich die Röntgendiffraktogramme der untersuchten Kathoden nur minimal. Werden die Gitterparameter c der verschiedenen Kathoden miteinander verglichen, fällt auf, dass c bei allen gealterten Kathoden kleiner ist, als bei der Lieferzustandskathode LZ3. Somit war die Übergangsmetallauflösung auch bei diesen Kathoden, unabhängig von den Zyklisierungsbedingungen, sehr gering^[8]. Es wurde

jedoch ein reziproker Zusammenhang zwischen dem Kathoden-SoH und dem Gitterparameter c festgestellt, sodass die Menge der ausgeschwemmten Übergangsmetalle mit sinkendem Kathoden-SoH zunimmt. Es ist schwierig, quantitative Aussagen zu treffen, da der Mechanismus der Übergangsmetallauflösung bisher wenig untersucht ist.

Für die Breite der CV-Peaks aus der SoH-Reihe (vgl. Abbildung 4.20(e)) wurde kein Trend festgestellt. Die CV-Peakbreite der Kathode ZY4 ist deutlich geringer als die der beiden anderen Kathoden dieser Reihe. Es könnte sein, dass die Kathoden der Vollzellen sehr inhomogen gealtert waren und bei den Untersuchungen der Kathode ZY7 der stärker gealterte Teil der Elektrode verwendet wurde.

Die Unterschiede zwischen den Röntgendiffraktogrammen (vgl. Abbildung 4.20(f)) und folglich auch den Gitterparametern sind auch in dieser Reihe gering. Der Wert für den Gitterparameter c ist bei allen gealterten Kathoden niedriger, als bei der Lieferzustandskathode, während der Wert für a höher ist. Es ist somit unwahrscheinlich, dass größere Mengen an Übergangsmetallen ausgeschwemmt wurden^[8].

REM-Analyse (Zyklische Alterung) Für jede der in der Reihe enthaltenen Kathodenmaterialien wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen und der Querschnitte angefertigt. Die Querschnitts- sowie zwei Oberflächenaufnahmen der gealterten Kathoden zeigt Abbildung 4.21.

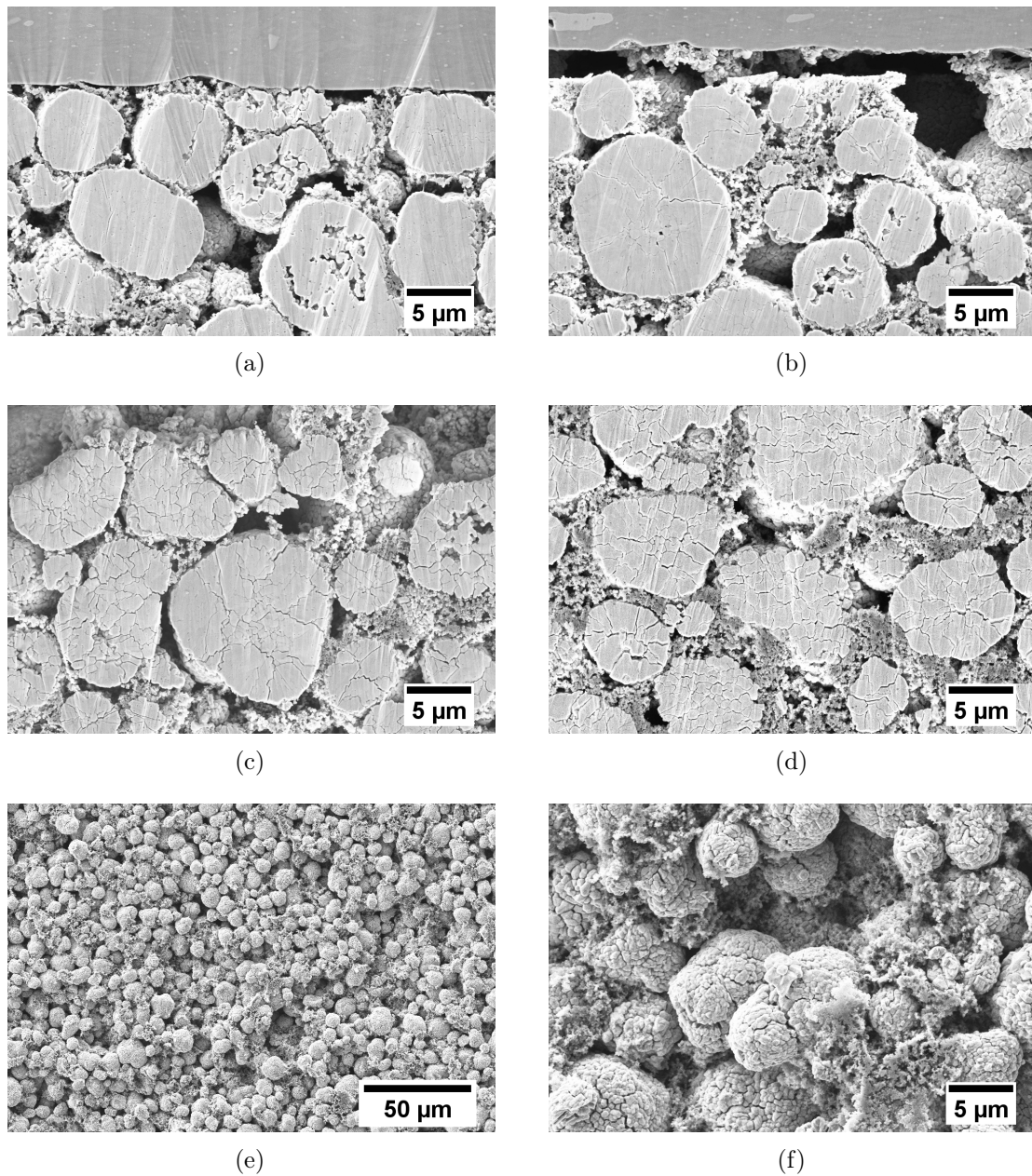


Abbildung 4.21.: REM-Aufnahmen in 3.000-facher Vergrößerung der zyklisch gealterten Kathoden ZY3-6. (a) Querschnittsaufnahme der bei 0 °C gealterten Kathode (ZY6). (b) Querschnittsaufnahme der bei 10 °C gealterten Kathode (ZY5). (c) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C gealterten Kathode (ZY4). (d) Querschnittsaufnahme der bei 45 °C gealterten Kathode (ZY3). (e) Oberflächenaufnahmen der bei 45 °C gealterten Kathode (ZY3) in 500-facher Vergrößerung. (f) Oberflächenaufnahmen der bei 45 °C gealterten Kathode (ZY3) in 3.000-facher Vergrößerung.

Aus den Querschnittsaufnahmen wird deutlich, dass die Anzahl der Partikelrisse stark von den Zyklisierungsbedingungen abhängt. Die NMC-Partikel der Kathoden, die bei 0 °C und

4. Ergebnisse und Diskussion

10 °C zyklisiert wurden, weisen kaum Risse auf. Die vorhandenen Risse sind nicht tief und die einzelnen Kristallite sind räumlich noch sehr nah beieinander. Deutlich mehr und deutlich tiefere Risse werden in den Partikeln der Kathoden beobachtet, die bei 23 °C und 45 °C zyklisiert wurden. Auch die räumliche Entfernung der einzelnen Kristallite nimmt bei hohen Zyklisiertemperaturen zu. Die Tiefe und Anzahl der Partikelrisse könnte Auswirkungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen in der Kathode besitzen^[186]. Die Risse stellen, sofern sie nicht mit Elektrolyt gefüllt sind, Diffusionsbarrieren für die Lithium-Ionen dar, wodurch diese nur sehr langsam in das Innere der NMC-Partikel gelangen können. Bei hohen Entladeraten könnte dies bedeuten, dass nicht mehr die ganze Lithium-Einlagerungskapazität der Kathode ausgenutzt werden kann, da die Lithium-Ionen nicht schnell genug in das Partikelinnere diffundieren können. Auch in der Oberflächenaufnahme 4.21(f) sind die tiefen Partikelrisse entlang der Kristallitgrenzen sichtbar. In beiden Oberflächenaufnahmen ist erkennbar, dass nur noch wenig Binder auf der Oberfläche der bei 45 °C zyklisierten Kathode vorhanden ist. Diese Beobachtung gilt jedoch auch für alle weiteren Kathodenmaterialien der Temperaturreihe. Oberflächenfilme sind hingegen bei keiner der untersuchten Kathoden in den REM-Aufnahmen zu erkennen, allerdings ist es möglich, dass sich dieser nur an einigen Stellen der Kathoden befindet oder sehr dünn ist. Die REM-Aufnahmen der Kathoden der C-Raten-Reihe zeigt Abbildung 4.22.

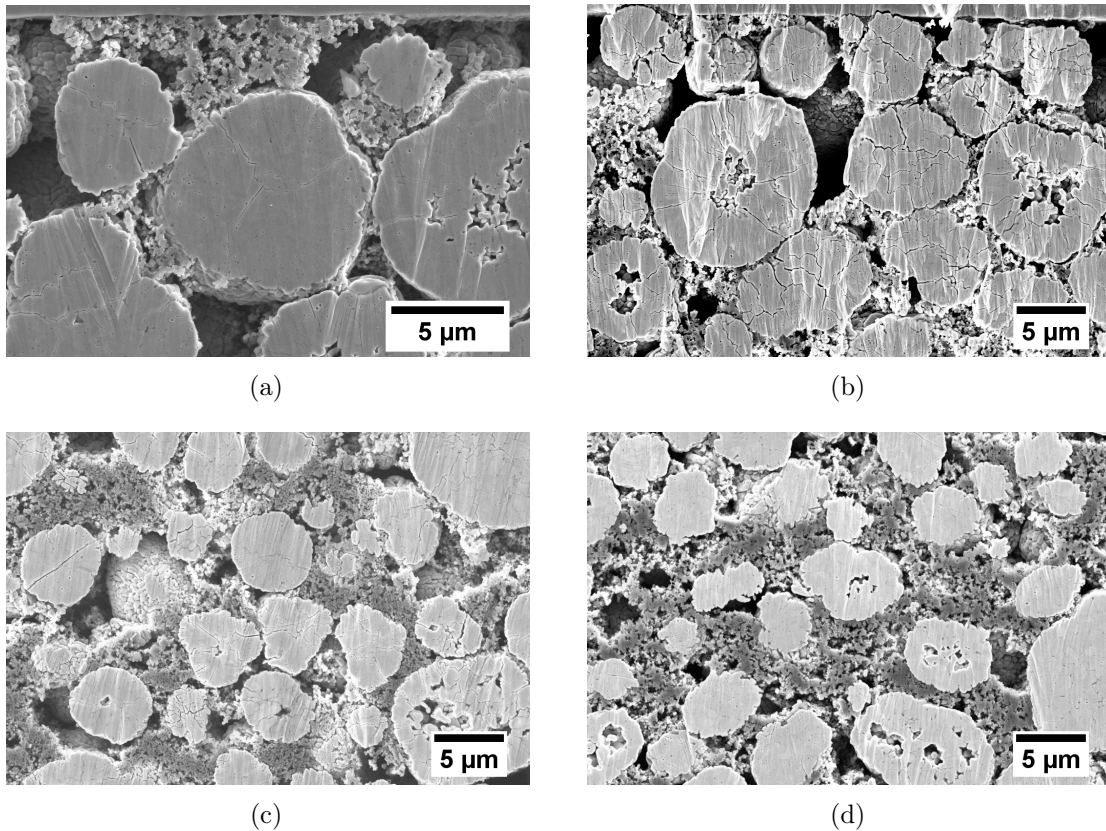


Abbildung 4.22.: REM-Querschnittsaufnahmen in 3.000-facher Vergrößerung der (a) mit $4C/\frac{1}{6}C$ zyklisierten Kathode (ZY1). (b) mit $\frac{1}{6}C/4C$ zyklisierten Kathode (ZY2). (c) mit $2C/1C$ zyklisierten Kathode (ZY9). (d) mit $3C/1C$ zyklisierten Kathode (ZY10).

In den Partikeln der Kathode ZY1 sind deutlich weniger Risse vorhanden, als in den Partikeln der Kathode ZY2. Partikelrisse wurden auch bei der Kathode ZY9 festgestellt, allerdings sind diese deutlich weniger tief als bei der Kathode ZY4 (Abbildung 4.21(c)). Somit scheint die Tiefe und Anzahl der Risse stark von der Zyklenzahl abzuhängen. Die REM-Aufnahmen der Kathoden ZY7 und ZY8 aus der SoH-Reihe zeigt Abbildung 4.23.

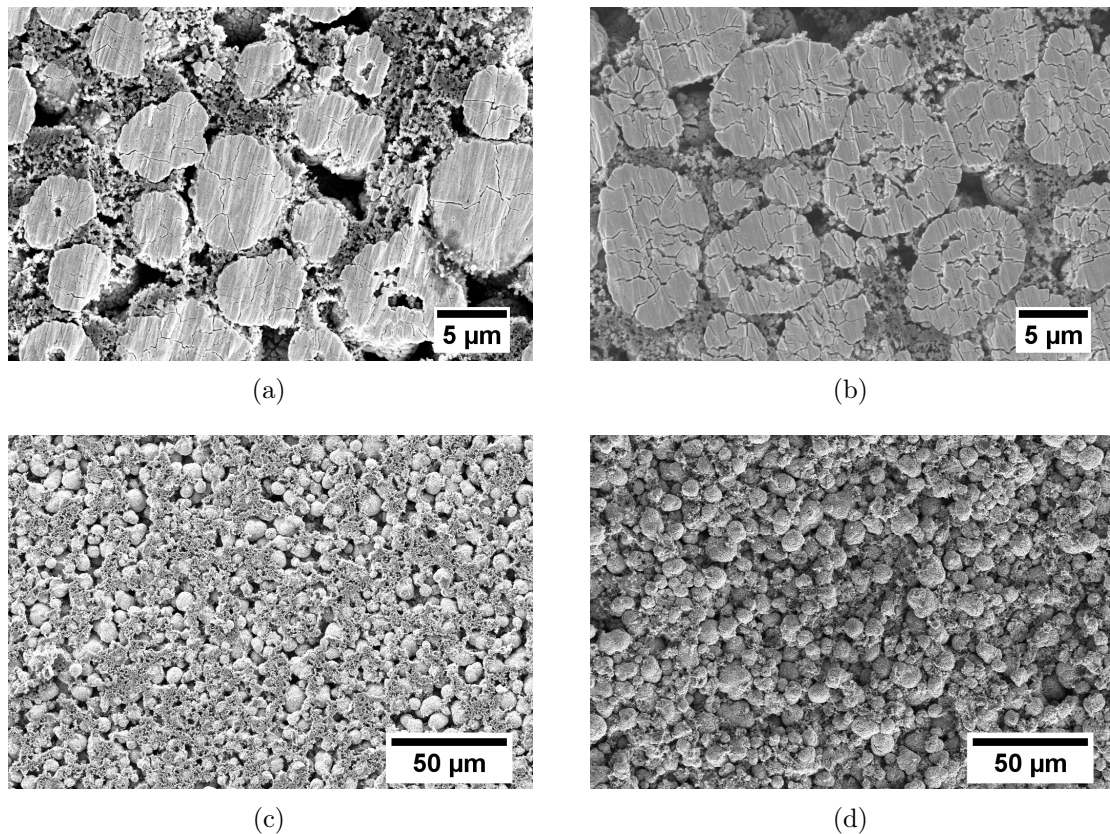


Abbildung 4.23.: REM-Aufnahmen der zyklisch gealterten Kathoden ZY7 und ZY8.

- (a) Querschnittsaufnahme der Kathode ZY7 in 3.000-facher Vergrößerung.
- (b) Querschnittsaufnahme der Kathode ZY8 in 3.000-facher Vergrößerung.
- (c) Oberflächenaufnahme der Kathode ZY7 in 1.000-facher Vergrößerung.
- (d) Oberflächenaufnahme der Kathode ZY8 in 1.000-facher Vergrößerung.

In den Querschnittsaufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass die Anzahl und Tiefe der Risse mit abnehmendem Kathoden-SoH zunimmt. In den Aufnahmen der Kathode ZY7 sind bereits einige Risse zu sehen, die Abstände zwischen den Kristalliten sind jedoch noch relativ klein. In den Partikeln der Kathode ZY4 sind auf den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.21(c)) bereits deutlich mehr und deutlich tiefere Risse zu erkennen. Vor allem die Tiefe dieser Risse scheint sich bei noch höheren Zyklenzahlen zu erhöhen (Abbildung 4.23(b)). Auch in den Oberflächenaufnahmen der Kathoden ZY7 und ZY8 (Abbildung 4.23(c) und (d)) sind große Unterschiede zwischen den beiden Kathoden zu erkennen. Die NMC-Partikel der Kathode ZY7 sind zum größten Teil noch mit Binder bzw. Leitadditiv bedeckt, während die der Kathode ZY8 nahezu vollständig frei liegen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass auch in den REM-Aufnahmen Inhomogenitäten festgestellt wurden und beispielsweise auch an einigen Stellen der Kathode ZY8 eine gute Bedeckung der NMC-Partikel mit Binder beobachtet wurde.

4.2.4. Diskussion der Ergebnisse vorgealterter Kathodenmaterialien

Die vorgealterten Kathoden wurden unterteilt nach kalendarisch und zyklisch gealterten Kathoden untersucht. Es wurden zunächst kalendarisch gealterte Kathoden charakterisiert, die für eine unterschiedlich lange Zeitspanne, bei unterschiedlichen Ladezuständen und bei verschiedenen Temperaturen gelagert wurden. Es wurde eine Kapazitätsabnahme der kalendarisch gealterten Kathoden mit zunehmender Lagerdauer beobachtet. Dies ist auch so zu erwarten, da die Vorgänge innerhalb der Zelle, die zu der Kapazitätsabnahme führen, immer weiter fortschreiten. Die Kapazitätsabnahme lässt sich zum Teil mit einer Verringerung des Lithium-Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Lagerdauer erklären, da bei allen kalendarisch gealterten Kathoden eine Abnahme des Lithium-Diffusionskoeffizienten um mindestens 10 % beobachtet wurde. Über Röntgendiffraktographische Messungen wurde außerdem festgestellt, dass Übergangsmetalle aus dem Kathodenmaterial herausgelöst wurden^[7,9]. Die Übergangsmetallauflösung stieg mit zunehmender Lagerdauer, zunehmendem Lager-SoC und zunehmender Lagertemperatur. Hohe Temperaturen begünstigen im Allgemeinen die Übergangsmetallauflösung, unabhängig davon, ob Zellen nur gelagert oder zyklisiert wurden^[7,187]. In den Cyclovoltammogrammen wurde eine Verbreiterung der zur Nickel-Oxidation gehörenden Peaks beobachtet, was bedeuten könnte, dass *cation mixing* bei den stärker gealterten Kathodenmaterialien stattgefunden haben könnte. In der SoC-Reihe wurde festgestellt, dass die Kathode umso stärker altert, je höher der Lager-SoC ist. Ähnliches wurde bereits von Keil *et al.*^[187] beobachtet, die die kalendarische Alterung von Vollzellen mit NMC-Kathode und Graphit-Anode untersuchten. Keil *et al.* stellten fest, dass die Alterung der Zellen mit zunehmendem Lager-SoC steigt. Dies steht in Einklang mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen. Allerdings muss noch angemerkt werden, dass von Keil *et al.* nur die Kapazitäten der Vollzellen ermittelt und verglichen wurden, sodass kaum Aussagen über die Alterung der Kathodenmaterialien in diesen Zellen möglich sind, da die Alterung der Vollzelle und Kathode nicht mit derselben Geschwindigkeit stattfinden muss. In den in dieser Arbeit durchgeführten galvanostatischen intermetrierenden Titrationsmessungen wurde der höchste relative Lithium-Diffusionskoeffizient für die bei 50 % SoC gelagerte Kathode ermittelt, der niedrigste für die bei 70 % SoC gelagerte Kathode. Die Messungen wiesen jedoch große Schwankungen auf, da pro Kathodenmaterial lediglich zwei Messungen mit willkürlich ausgewählten Knopfzell-Elektroden durchgeführt wurden. Durch die inhomogene Alterung des Elektrodenmaterials wichen die zwei Messwerte teils stark voneinander ab.

Die Auswertung der zyklischen Alterungsreihen stellte sich als deutlich schwieriger heraus, da die Zellen für unterschiedlich lange Zeiträume zyklisiert wurden. In der Temperaturreihe nahm der Kathoden-SoH mit zunehmender Temperatur ab. Die Kathode, die bei 0 °C zyklisiert wurde, besaß noch einen Kathoden-SoH von Nahe 100 %, während der der bei 45 °C zyklisierten Kathode bereits um 12 % abgenommen hatte. Ausgehend von der Tatsache, dass der SoH der Vollzellen, aus denen die Kathoden entnommen wurden, bei jeweils ca.

80 % lag, lässt sich vermuten, dass die Anode bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zur Kathode überdurchschnittlich stark altert. Bei hohen Temperaturen war der Anteil der Kathodenalterung an der Alterung der gesamten Zelle somit deutlich größer, als bei niedrigeren Temperaturen. Die beobachtete Kapazitätsabnahme ließ sich hauptsächlich auf die deutliche Verringerung des Lithium-Diffusionskoeffizienten bei zyklisierten Temperaturen von über 10 °C zurückführen. Bei hohen Temperaturen steigt die Bewegung von Ionen, sodass wahrscheinlich mehr Nickel-Ionen in die Lithium-Schichten eingelagert wurden. Diese Vermutung wurde durch eine deutlich stärkere Verbreiterung des CV-Peaks bei höheren Temperaturen bestätigt. Zudem wurden in den Partikeln der Kathoden, die bei hohen Temperaturen zyklisiert wurden, deutlich mehr und tiefere Risse beobachtet. Zum Teil ist diese Beobachtung wahrscheinlich auch durch die höhere Zyklenanzahl dieser Kathoden zu begründen. Eine Auflösung von Übergangsmetall-Ionen wurde bei allen Kathoden der Temperaturreihe nur in geringem Maße festgestellt, obwohl allgemein eine deutliche stärkere Übergangsmetallauflösung bei hohen Temperaturen zu erwarten war^[7,126,138]. Auch bei den beiden anderen Reihen wurde nur eine geringe Übergangsmetallauflösung beobachtet.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass der Kathoden-SoH erwartungsgemäß mit zunehmender Zyklenanzahl sinkt. Dabei wurde eine überdurchschnittlich starke Abnahme ab einem gewissen Ladungsdurchsatz bzw. ab einer gewissen Zyklenanzahl beobachtet. Auch bei diesen Kathoden wurde der sinkende Lithium-Diffusionskoeffizient als Hauptalterungsfaktor identifiziert. Hauptsächlich lässt sich diese Abnahme durch eine steigende Anzahl an Partikelrissen und einem höheren Anteil an *cation mixing* erklären.

Eine Beurteilung des Einflusses der Lade- und Entladeraten ist sehr schwierig, da die Zyklenzahlen in dieser Reihe stark unterschiedlich waren. Um genauere Informationen über die Abhängigkeit der auftretenden Alterungsphänomene von den verwendeten Lade- und Entladeraten zu erhalten, wurden im Unterkapitel 4.4.1 Lieferzustandskathoden in Halbzellen mit Lithium-Anode zyklisiert. Diese Messungen dienten außerdem dazu, die an der Kathode ablaufenden Alterungsvorgänge unabhängig von der Anodenalterung zu betrachten.

4.3. Charakterisierung vorgealterter Anodenmaterialien

Mit dem Ziel Alterungseffekte an Graphit-Anodenmaterialien zu identifizieren, wurden die Anoden (vgl. Tabelle 3.9), die zuvor in Graphit/NMC-Vollzellen gealtert wurden (siehe Alterungsverläufe im Abschnitt 4.1), unterschiedlichen elektrochemischen Messungen unterzogen und mittels verschiedener Materialanalyseverfahren untersucht. Des Weiteren wurden Zusammenhänge zwischen den Alterungsparametern und dem Auftreten der unterschiedlichen Alterungseffekte hergestellt. In dem Unterabschnitt 4.3.1 werden die elektrochemischen Untersuchungsmethoden (Kapazitätsmessung und CV) und im Anschluss die Ergebnisse aus der Materialanalytik der jeweiligen Elektroden im Unterabschnitt 4.3.2 beschrieben und interpretiert. Um Erkenntnisse über die Abhängigkeiten zwischen den auftretenden

Alterungserscheinungen und den Alterungsparametern zu identifizieren, erfolgt nach jeder vorgestellten Charakterisierungsmethode eine genauere quantitative Auswertung für die einzelnen Alterungsreihen. Im letzten Abschnitt 4.3.3 werden die Ergebnisse der einzelnen Charakterisierungsmethoden für die verschiedenen Reihen zusammenfassend diskutiert.

4.3.1. Elektrochemische Charakterisierung

Kapazitätsbestimmung Zur Charakterisierung vorgealterter Anoden wurde zunächst eine Kapazitätsbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Die unterschiedliche Beladung mit Aktivmaterial spiegelt sich im Verlauf der absoluten Kapazität der Elektroden wieder (vgl. Abbildung 4.24(b)). Die Darstellung der spezifischen Kapazität bezogen auf die Masse des Aktivmaterials eignet sich hingegen dafür, um Veränderungen im Aktivmaterial durch Alterung aufzuzeigen (vgl. Abbildung 4.24(a)).

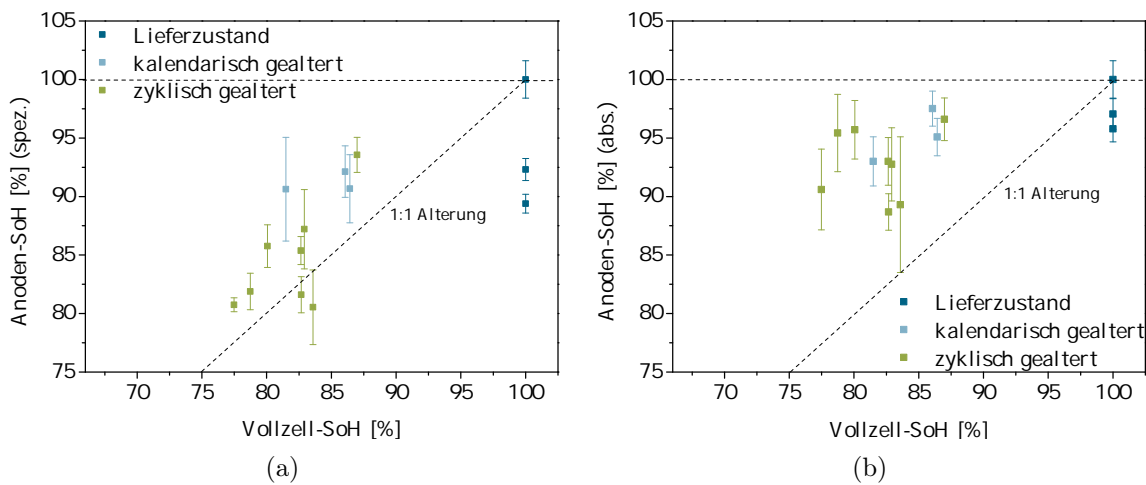


Abbildung 4.24.: Auftragung (a) der spezifischen Anodenkapazität (Kapazitätswerte bezogen auf die Aktivmasse) und (b) der absoluten Anodenkapazität gegen den Vollzell-SoH.

Um den Einfluss des Messfehlers klein zu halten, wurde die Anzahl der Messwerte auf mindestens sechs gesetzt. Die Ergebnisse der Inhomogenitäten des Kathodenmaterials, die im Abschnitt 4.2.1 vorgestellt worden sind, werden auf die Anodenelektroden übertragen, da die Versuche nicht separat für die Anoden durchgeführt worden sind. Damit könnten Inhomogenitäten im Anodenmaterial auch zu den hohen Messfehlern von bis zu maximal 3,4 % geführt haben. Zusätzlich könnten Fehler auch durch den Verlust von Aktivmaterial beim Zusammenbau der Knopfzellen und speziell während des Pressvorgangs entstanden sein. Dabei kann es dazu kommen, dass ein Teil der Elektrode am Zellrand eingequetscht wird, sodass sich Aktivmaterial vom Ableiter löst. In der Regel wurde das Anodenmaterial für alle anderen Messungen aus der Mitte des Elektrodenblattes entnommen und in Knopfzellen verbaut verwendet. Tabelle A.6 fasst die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen für die verwendeten Anodenmaterialien zusammen und beinhaltet zusätzlich die Information über

den Gesundheitszustand der Vollzelle, aus denen das Material entnommen worden ist. In Abbildung 4.24(a) ist der spezifische Anoden-SoH für alle untersuchten Materialien gegen den Vollzell-SoH aufgetragen. In Abbildung 4.24(b) ist der absolute Anoden-SoH für alle untersuchten Materialien gegen den Vollzell-SoH aufgetragen. Aus den Ergebnissen der Tabelle A.6 sowie der Abbildung 4.24 geht zum einen hervor, dass die Kapazitäten der Knopfzell-Anoden im Bereich zwischen 4,02mAh und 4,54mAh liegen und zum anderen, dass der Großteil der SoH der Anode bei allen gealterten Zellen höher ist als der der Vollzelle. Lediglich die Anoden-SoHs der Lieferzustandszelle LZ1 und LZ2 weisen einen geringeren Wert im Vergleich zum Vollzell-SoH auf. Diese Beobachtung liegt darin begründet, dass die Lieferzustandszelle (LZ3) die höchste Kapazität aufwies und deshalb als Bezugspunkt für die Berechnungen der Anoden-SoHs verwendet wurde. Ein weiterer Grund für dieses Ergebnis liegt in dem Reservoir an Lithium aus der Gegenelektrode begründet. Des Weiteren geht aus der Auftragung in Abbildung 4.24 hervor, dass der Anoden-SoH tendenziell mit dem Vollzell-SoH steigt. Ein linearer Zusammenhang kann hier jedoch nicht erkannt werden. Ebenfalls kann beobachtet werden, dass die kalendarisch gealterten Anoden einen höheren spezifischen Anoden-SoH aufweisen als die zyklisch gealterten Halbzellen. Abbildung 4.25 zeigt ausschließlich die Zellen, die kalendarisch bei unterschiedlichen SoCs von 50, 70 oder 100 % gelagert worden sind.

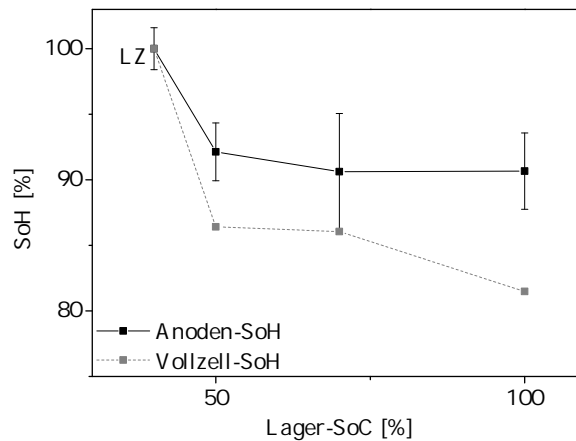


Abbildung 4.25.: Auftragung des Anoden-SoHs gegen den Lager-SoC bei der kalendarischen Alterung der Zellen KA3-KA5 bei einer Temperatur von 60 °C und einer Lagerdauer von 180 Tagen.

Der Vollzell- sowie der Anoden-SoH nehmen bei gleicher Lagerdauer und -temperatur mit zunehmendem Lager-SoC ab (vgl. Tabelle A.6). Die SoHs dieser Zellen unterscheiden sich jedoch lediglich um maximal 1,5 %. Generell folgt die Anoden-Halbzellkapazität dem Trend des SoH-Verlustes der Vollzelle. In Abbildung 4.26 sind die Kapazitätsergebnisse der zyklisch gealterten Zellen/Anoden in Abhängigkeit der Zyklisiertemperatur sowie in Abhängigkeit der C-Rate während der Zyklisierung dargestellt.

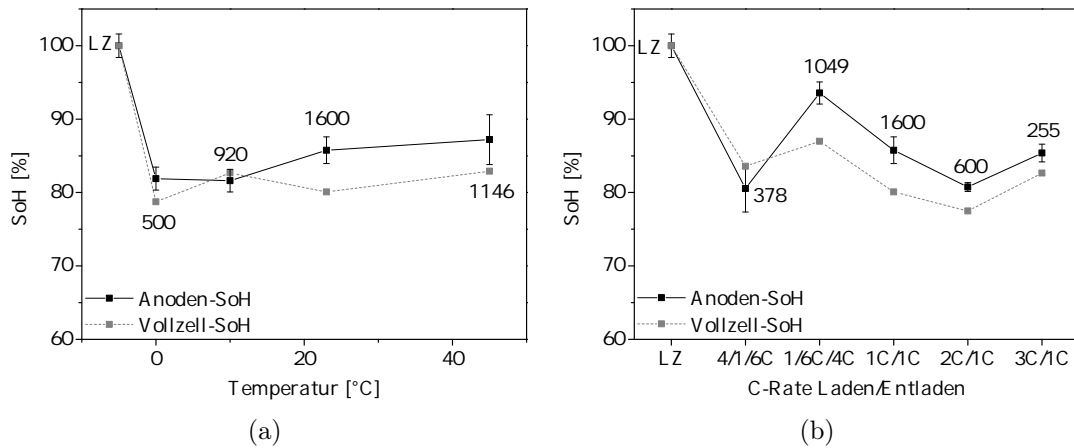


Abbildung 4.26.: Auftragung des Anoden-SoHs aus der zyklischen Alterung gegen (a) die Zyklisiertemperatur der Zellen ZY3-ZY6 bei einer 1C/1C Zyklisierung und (b) die C-Raten der Zellen ZY1-3 und ZY9-10 bei einer Temperatur von 23 °C. Die dazugehörigen Zyklen der Vollzellen sind ebenfalls dargestellt.

In Abbildung 4.26(a) sind die Ergebnisse der Zyklisierungen bei Temperaturen von 0, 10, 23 und 45 °C dargestellt. Es fällt auf, dass lediglich die Zellen, die bei niedrigen Temperaturen (0 und 10 °C) zyklisiert worden sind, einen Anoden-SoH aufweisen, der dicht am Vollzellen-SoH liegt. Der Annahme nach wird bei diesen Bedingungen insbesondere die Anode beschädigt, sodass bereits nach wenigen Zyklen ein SoH der Vollzelle von 80 % erreicht ist. Zyklisierungen bei niedrigen Temperaturen führen in der Zelle häufig zum Lithium-plating, wodurch mögliche Interkalationswege in die Anode verschlossen werden^[138,144,188]. Diese Tatsache würde dazu führen, dass die Zellen trotz eines großen Lithium-Reservoirs, eingebaut in einer Halbzelle, nicht die Kapazität liefern können, wie frische Lieferzustandszellen. Durch das Zyklisieren bei niedrigen Temperaturen kann es außerdem durch verlangsamte Diffusionsvorgänge zu hohen Transportwiderständen an der Elektrodenoberfläche kommen. Diese Tatsache würde Lithium-Plating an diesen Stellen ebenfalls forcieren^[189]. Abbildung 4.26(a) kann entnommen werden, dass nach einer Temperatur von 10 °C der Anoden-SoH einen steigenden Verlauf entgegen des Vollzell-SoHs aufweist. Dies lässt vermuten, dass hohe Zyklisiertemperaturen der Anode in einer Vollzelle weniger schaden. In Abbildung 4.26(b) sind die Zellen bei einer Temperatur von 23 °C bei unterschiedlichen C-Raten zyklisiert worden. Lediglich die Zelle, die mit 4C geladen und 1/6C entladen worden ist, weist einen niedrigeren Anoden-SoH als die Vollzelle auf. Der am stärksten gealterten Anoden-SoH liegt bei 80,5 %. Hohe C-Raten führen häufig in Graphitanoden zum Ionenstau auf der Elektrodenoberfläche^[146]. Hierdurch wird Li-Plating, wie bereits oben beschrieben, gefördert. Daraus resultiert ein starker Kapazitätsverlust der Zelle/Anode. Aufnahmen der Zellöffnung der Zellen ZY1 im Vergleich zur Lieferzustandszelle sind in Abbildung 4.27 dargestellt.

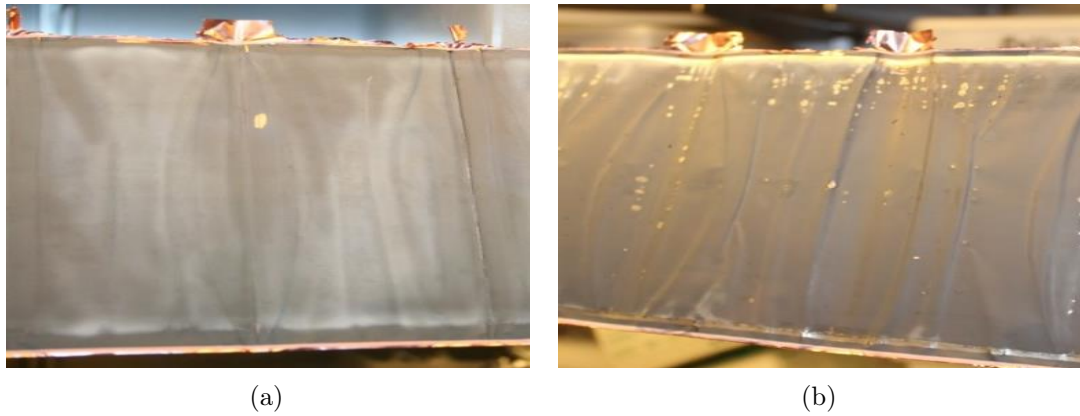


Abbildung 4.27.: Aufnahmen der Anodenelektroden nach der Zellöffnung der (a) Lieferzustandszelle LZ3 und (b) der bei 23 °C mit 4C/1/6C zyklisierten Zelle ZY1.

Zu sehen sind leicht silbrig glänzende punktartige Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche. Diese Ablagerungen reagieren an der Luft zu milchig weißen Rückständen, welches auf Lithiumhydroxid hindeutet.

Einen verhältnismäßig hohen Anoden-SoH mit 93,6 % weist Zelle ZY2 auf. Diese wurde bei einer hohen Entladerate von 4C 1049 Zyklen lang betrieben. Dieser Anoden-SoH erreicht die höchste Abweichung mit 6,6 % zum Vollzellen-SoH. Insgesamt lässt sich allerdings auch für diese Reihe feststellen, dass der Anoden-SoH dem Trend der Vollzelle folgt.

Cyclovoltammetrie (CV) Um Interkalationspotentiale im Anodenmaterial bei der Ein- und Auslagerung von Lithium nachzuweisen und um Veränderungen dieser Vorgänge durch Materialalterung festzustellen, wurde die Cyclovoltammetrie verwendet. Um zu Beginn der Messungen die ideale Scangeschwindigkeit für die Analyse von Graphit-Anodenmaterialien zu bestimmen, wurden zunächst unterschiedliche Scangeschwindigkeiten getestet. Abbildung 4.28 zeigt eine Auswahl der untersuchten Scangeschwindigkeiten.

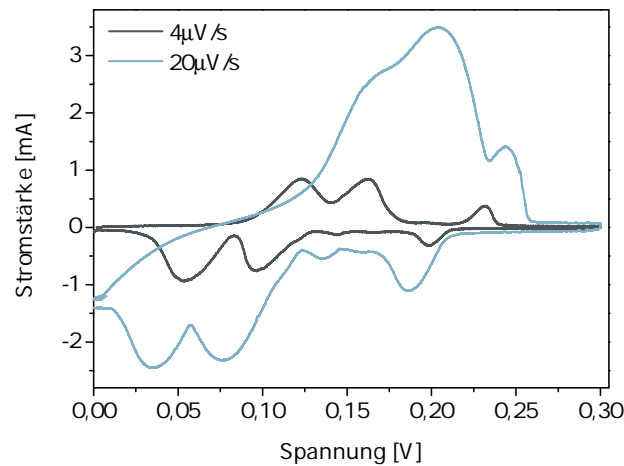


Abbildung 4.28.: Cyclovoltammogramme der Lieferzustandsanode LZ3, gemessen mit einer Scangeschwindigkeit von $4 \mu\text{V s}^{-1}$ und $20 \mu\text{V s}^{-1}$ in einem Potentialbereich von 0-0,3 V bei einer Temperatur von 23°C .

Jedes Cyclovoltammogramm besteht dabei aus vier anodischen und kathodischen Peaks. Je höher die Scangeschwindigkeiten, desto stärker verschieben sich sämtliche Peaks zu höheren Potentialen (Oxidation) bzw. zu niedrigeren Potentialen (Reduktion). Die Begründung dieser Beobachtung liegt zum einem am IR-Drop und zum anderem am Vorliegen eines quasi-reversiblen Elektrodentransfer^[173], wie bereits für die Kathoden im Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die Lage der Peakmaxima beschreibt dabei das Interkalationspotential. Bei geringen Scangeschwindigkeiten von $5 \mu\text{V s}^{-1}$, oder weniger, können die Interkalationspotentiale gut definiert werden. Abbildung 4.29 zeigt Cyclovoltammogramme der Lieferzustandszelle LZ3 in unterschiedlichen Potentialbereichen.

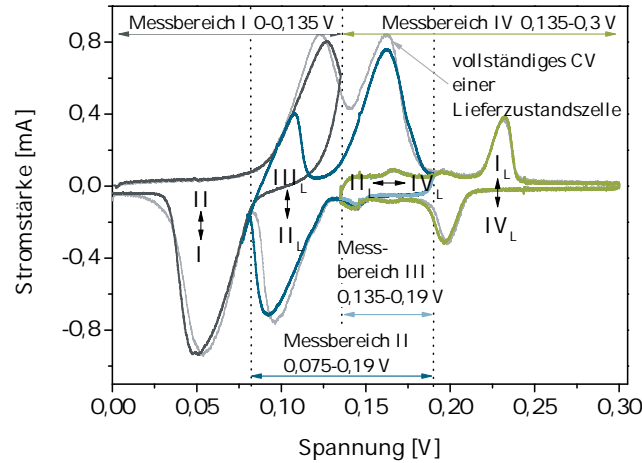


Abbildung 4.29.: Cyclovoltammogramme der Lieferzustandsanode LZ3, gemessen mit einer Scangeschwindigkeit von $4 \mu\text{V s}^{-1}$ in unterschiedlichen Potentialbereichen. Interkalationspotentiale nach Aurbach^[72] und Levi et al.^[190] definiert.

Es wurden vier unterschiedliche Potentialmessbereiche untersucht, um genaue Aussagen darüber treffen zu können, welcher anodische Peak mit welchem kathodische Peak verbunden ist. Die daraus resultierenden Interkalationspotentiale sind der Abbildung 4.29 zu entnehmen. Diese wurden, wie bereits von Aurbach 1998 beschrieben, definiert^[72]. Bei jeder CV-Messung wurden jeweils drei Zyklen abgefahren, wie in Abbildung 4.30 für eine Lieferzustandsanode dargestellt.

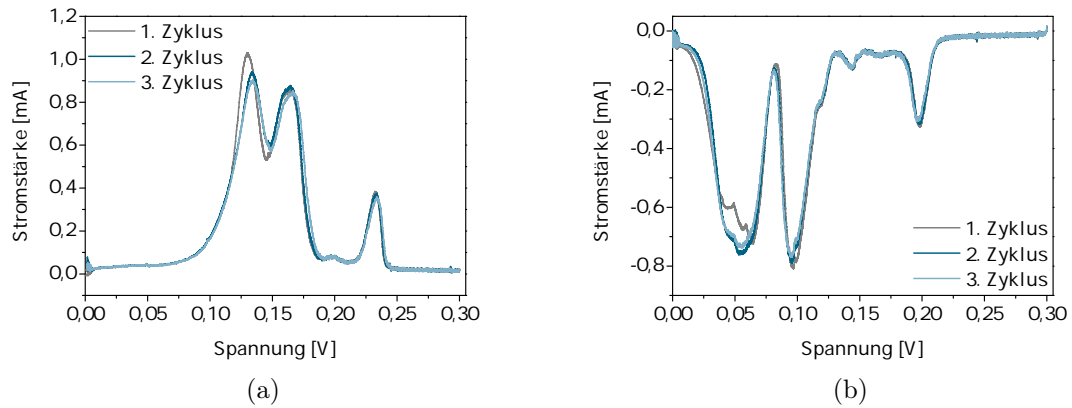


Abbildung 4.30.: Cyclovoltammogramme der Lieferzustandskathode LZ3 bei 23°C vermessen. Es sind die ersten drei Zyklen dargestellt, unterteilt in (a) die Vorwärtsscans und (b) die Rückwärtsscans.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Scans fallen gering aus. Lediglich der erste Scan weicht von den weiteren geringfügig ab. Diese Unterschiede sind auf die vorgelagerten Kapazitätsmessungen jeder Halbzelle zurückzuführen. Es wird angenommen, dass erste Verunreinigungen

auf der Anode neutralisieren und damit eine bessere Verteilung des Elektrolyten innerhalb der Zelle ermöglicht wird. Zu beobachten ist ebenfalls das Verringern der Hysterese zwischen Oxidations- und Reduktionspeak mit steigender Scananzahl, was auf eine bessere Reversibilität der Lithium-Einlagerung hinweist.

Um die Vergleichbarkeit einzelner Cyclovoltammogramme der vorgealterten Anoden zu gewährleisten, wurden die Vorwärtsscans aller Anoden bei 23 °C mit Fitting-Funktionen angepasst. Dafür wurden drei Voigt-Funktionen verwendet. Abbildung 4.31 zeigt eine solche Anpassung anhand der Lieferzustandszelle LZ3.

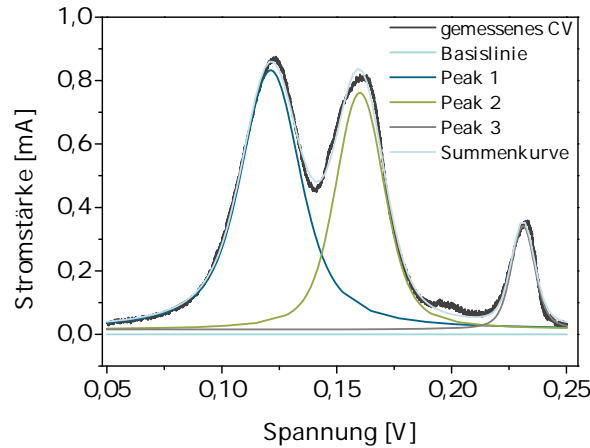


Abbildung 4.31.: Darstellung eines Cyclovoltammogramms der Lieferzustandskathode LZ3 mittels dreier Voigt-Funktionen.

Eine Voigt-Funktion enthält dabei dieselben Parameter:

x_c : x-Wert des Peakmaximums

w : Breite der Funktion

A : Fläche unter der Kurve

Diese Parameter werden für die Auswertung aller gemessenen Anoden- CVs verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.7 zusammengefasst. In Abbildung 4.32(a,c) und (e) sind die Flächenverhältnisse und die Peakbreiten gegen die Temperatur, die C-Rate und den Vollzell-SoH aufgetragen.

4. Ergebnisse und Diskussion

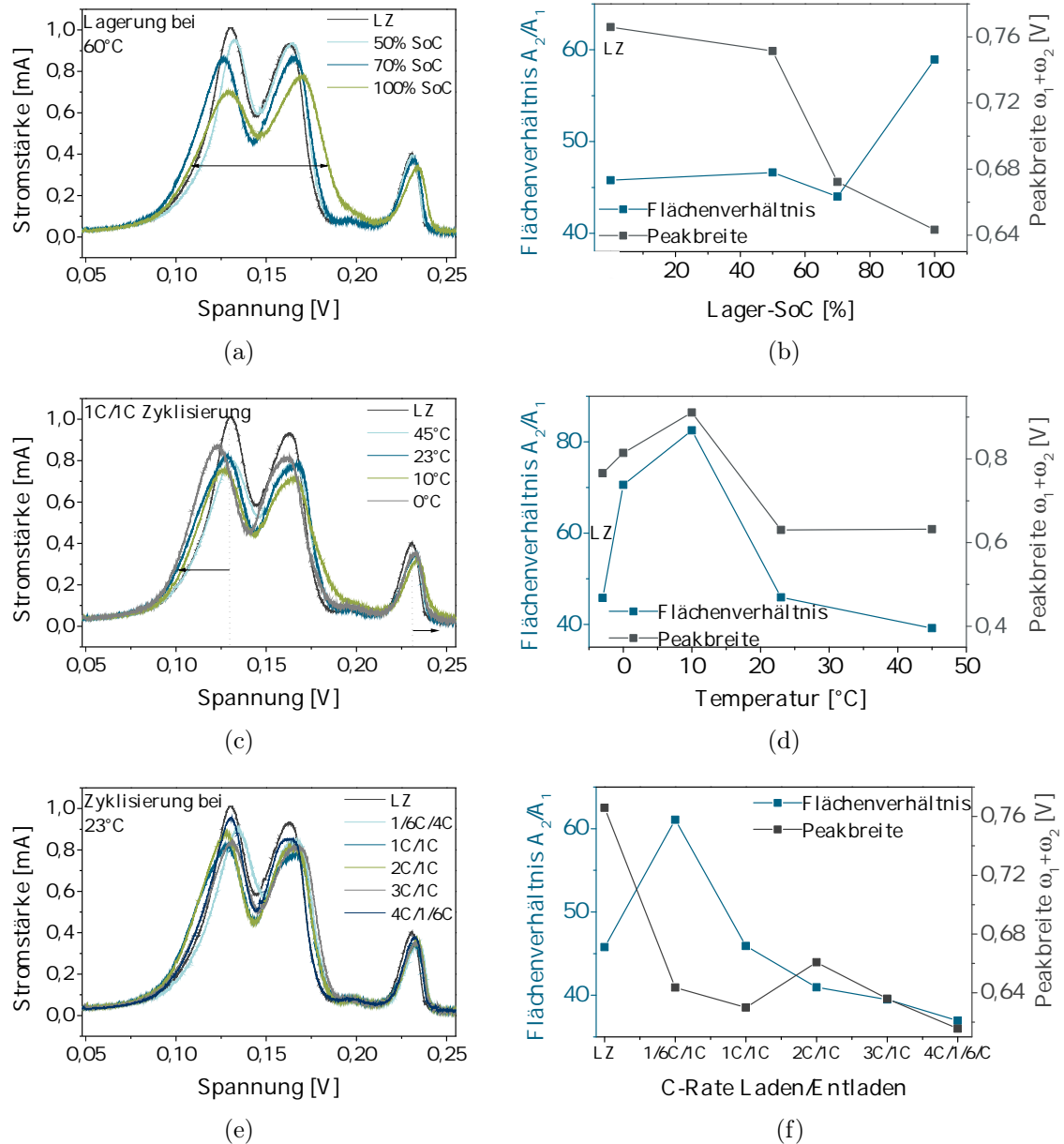


Abbildung 4.32.: Auftragung des Flächenverhältnisses und der Peakbreite gegen (a) die Temperatur, (c) die C-Rate, (c) den Vollzell-SoH. Auftragung der Gitterparameter a und c gegen (b) die Temperatur, (d) die C-Rate und (f) den Vollzell-SoH.

In Abbildung 4.32(b,d) und (f) sind die Gitterparameter a und c gegen die Temperatur, die C-Rate und den Vollzell-SoH aufgetragen. In den Cyclovoltammogrammen der Abbildung 4.32(a) wird eine Kapazitätsabnahme mit steigendem Lager-SoC beobachtet. Die Flächenverhältnisse aus den beiden ersten Peaks zeigen lediglich bei der Zelle mit einem Lager-SoC von 100 % einen Anstieg um $\sim 77\%$. Die ermittelten Peakbreiten ($\omega_1 + \omega_2$) nehmen mit steigendem Lager-SoC ab. Eine mögliche Ursache hierfür könnte mit einer Änderung der Anodenstruktur erklärt werden. Je höher der Lager-SoC, desto stärker ist das Graphitgitter durch Interkalation geweitet.

Bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C können vermehrt Reaktionen an der graphitischen Oberfläche stattfinden. Damit könnte ein stärkeres Wachstum der SEI gefördert werden. Aufgrund einer veränderten Oberfläche, deren Potentialbereiche verschoben sind, kann eine Veränderung in den Peakbreiten gemessen werden. In den Abbildungen 4.32(c) und (d) sind die Ergebnisse der 1C/1C-Zyklisierung bei den Temperaturen 0, 10, 23 und 45 °C dargestellt. Auch hier lässt sich erkennen, dass die Kapazität der gezykelten Zellen abnimmt. Außerdem ist eine leichte Verschiebung des ersten Peaks zu niedrigeren Spannungen und eine Verschiebung des dritten Peaks zu höheren Spannungen zu verzeichnen. Die Ursachen hierfür können nicht klar geklärt werden. Vermutlich bewirken unterschiedliche SEI-Zusammensetzungen durch Variation der Zyklisierungsbedingungen auf den Elektrodenoberflächen Spannungsdifferenzen. Die Auswertung der Flächenverhältnisse sowie der Peakbreiten zeigt bis zu einer Temperatur von 10 °C zunächst einen Anstieg dieser Parameter und anschließend ein Abknicken. In den Abbildungen 4.32(e) und (f) sind die Ergebnisse der Zyklisierung bei einer Temperatur von 23 °C und unterschiedlichen C-Raten dargestellt. Die Cyclovoltammogramme dieser Reihe liegen im Gegensatz zu den der Zellen aus der kalendarischen SoC-Reihe (vgl. 4.32(a-b)) sowie der Zyklisierung mit 1C/1C aus der Temperaturreihe (vgl. 4.32(c-d)) beieinander. Da keine Verschiebung der Peaks zu verzeichnen ist, kann an dieser Stelle vermutet werden, dass die SEI-Zusammensetzungen dieser Zellen ähnlich sind. Die Flächenverhältnisse und die Peakbreiten dieser Zellen nehmen mit steigender C-Rate ab.

4.3.2. Materialanalytik

Ramanspektroskopie Zur Untersuchung der Elektrodenstruktur und der Amorphisierung der Anoden wurde die Ramanspektroskopie verwendet. Das dabei resultierende I_G/I_D -Bandenverhältnis wird als Indikator für die Alterung genutzt. Je geringer der Wert des Bandenverhältnis I_G/I_D ist, desto amorpher ist die gemessene Elektrode^[191,192]. Mit der Alterung wird eine Amorphisierung des Graphits angenommen. In Abbildung 4.33 sind die I_G/I_D -Bandenverhältnisse gegen den Anoden-SoH und den Vollzell-SoH der gemessenen Anodenelektroden aufgetragen. Im Anhang in der Tabelle A.8 sind die dazugehörigen Werte erfasst.

4. Ergebnisse und Diskussion

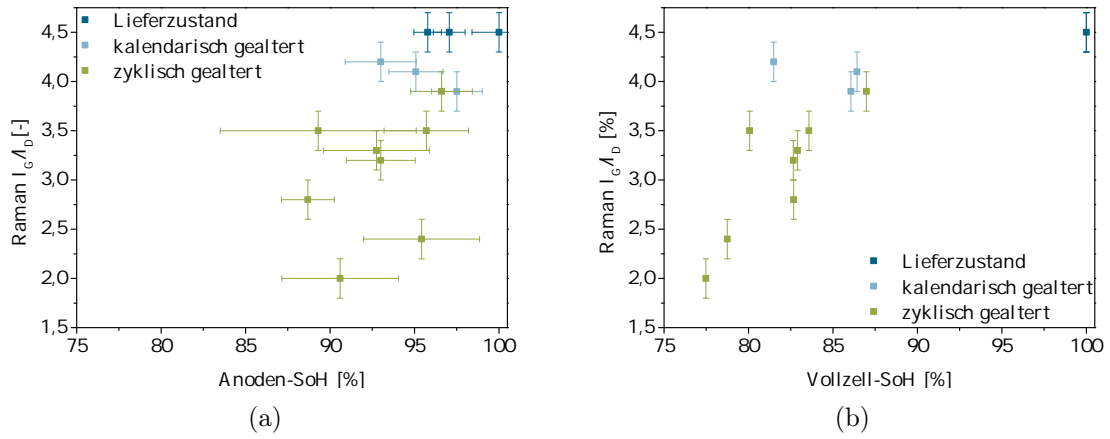


Abbildung 4.33.: Auftragung (a) des Anoden-SoHs und (b) des Vollzell-SoHs gegen das Raman- I_G/I_D -Bandenverhältnis.

Aus der Abbildung 4.33(a) und der Tabelle A.8 lässt sich ableiten, dass die Anodenhalbzellkapazität, die sich im Anoden-SoH wiederfindet, mit sinkendem I_G/I_D -Bandenverhältnis abnimmt. Kalendarisch gealterte Zellen liegen dabei mit einem durchschnittlichem I_G/I_D -Bandenverhältnis von 3,9 im oberen Drittel der resultierenden Bandenverhältnisse. Bei zyklisch gealterten Anoden dagegen, wird ein niedriges I_G/I_D -Bandenverhältnis aufgezeigt. Diese Tendenz findet sich auch in der Auftragung des I_G/I_D -Bandenverhältnisses gegen den Vollzell-SoH wieder. Mit zunehmender Alterung der Vollzelle nimmt die Amorphisierung der Anode zu. In Abbildung 4.34 sind das Anodengewicht über der G/D-Verhältnis und eine berechnete Alterungsrate für vergleichbare zyklisch gealterte Zellen dargestellt.

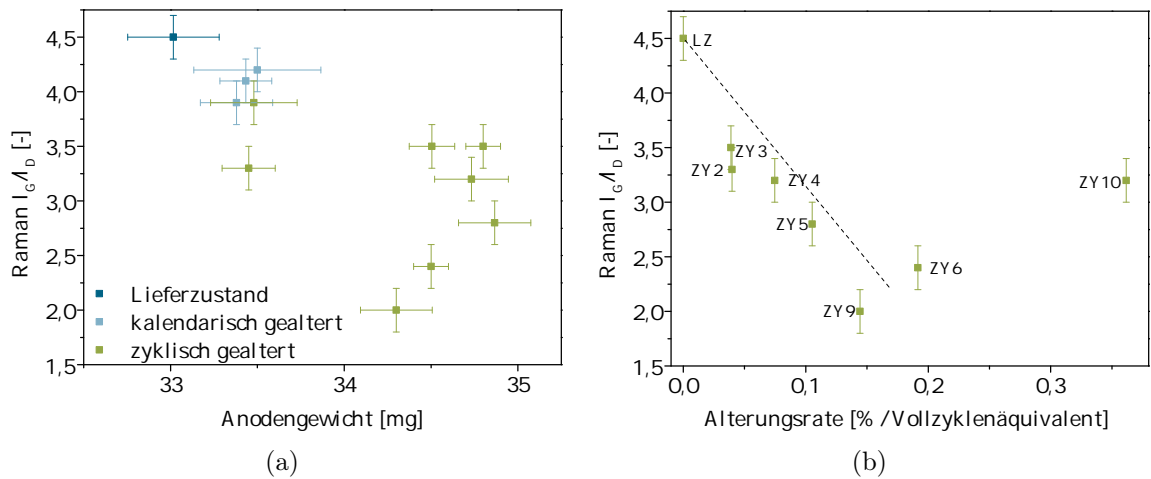


Abbildung 4.34.: Auftragung (a) des Anodengewichts mit einer Fläche von $1,767 \text{ cm}^2$ und (b) der Alterungsrate der zyklisch gealterten Anoden in % pro Vollzyklenäquivalent gegen das Raman- I_G/I_D -Bandenverhältnis.

Aus der Abbildung 4.34(a) lässt sich ableiten, dass mit steigender Amorphisierung das Anodengewicht zunimmt. Dies könnte damit begründet werden, dass durch die Graphit-

Amorphisierung neue Oberfläche entsteht auf der sich neue SEI bilden kann, wodurch die Anode an Gewicht gewinnt. Auch wird aus der Abbildung deutlich, dass die kalendarisch gealterten Zellen nur eine geringe Gewichtszunahme von unter einem 1 % erfährt. Des Weiteren lässt sich ableiten, dass die zyklisch gealterten Anoden stärker an Gewicht zugenommen haben. Möglicherweise reagiert das Li-Plating auf gealterten Zelloberflächen mit dem Elektrolyten unter bestimmten Bedingungen zu einer differenzierten SEI. Dies steht allerdings im Widerspruch mit den Ergebnissen aus der Cyclovoltammetrie, die eine ähnliche SEI-Zusammensetzung befürworten würden. In Abbildung 4.34(b) wurden für diese zyklisch gealterte Anoden die Alterung in Prozent pro Vollzyklenäquivalent (Alterungsrate) berechnet. Es ergibt sich ein Bild mit steigenden Alterungsraten je höher die Amorphisierung voranschreitet. Lediglich die Zelle ZY10 fällt vollständig aus dem linearen Trend heraus. Eine mögliche Ursache für dieses Ergebnis könnte eine fehlerhafte Raman-Messung sein, da für diese Zelle lediglich ein Wert zur Verfügung stand.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden die Anodenmaterialien im Hinblick auf Alterungsauswirkungen auf ihre Mikrostruktur hin untersucht. In Abbildung 4.35 sind eine Aufnahme der Oberfläche (a) einer Lieferzustandsanode LZ1 sowie Querschnittsbilder (b-d) in unterschiedlichen Auflösungen gezeigt.

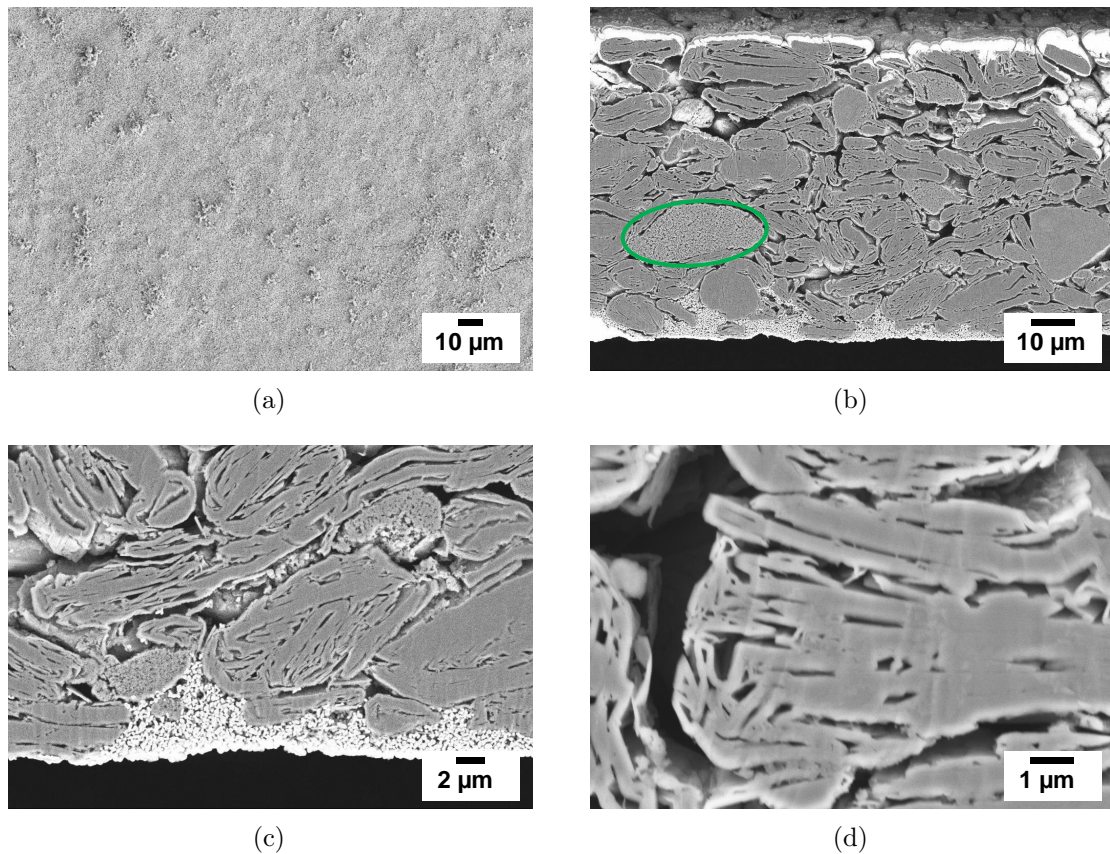


Abbildung 4.35.: (a) REM-Oberflächenaufnahme der Lieferzustandsanode LZ1 in 1.000-facher Vergrößerung und Querschnittsaufnahmen derselben Zelle (b) in 1.000-facher (c) 3.000-facher und (d) 10.000-facher Vergrößerung.

Die Oberflächenaufnahme der Lieferzustandsanode in Abbildung 4.35(a) zeigt eine homogene keramische, ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ dicke Aluminiumoxidschicht. Die einzelnen, kugelartigen Al_2O_3 -Partikel sind hoch strukturiert. Die Bilder in Abbildung 4.35(b-d) zeigen, wie die Graphitlamellen umgeben von Binder und Leitadditiv im Querschnitt liegen. Zusätzlich zu den Graphitpartikeln zeichnen sich amorphe Kohlenstoffstrukturen (grün gekennzeichnete Bereich) ab. Die Aufnahme ermöglicht außerdem eine Abschätzung über die Größe der Graphit-Partikel sowie der Schichtdicke der Elektrode. Im Durchschnitt beträgt die Schichtdicke $67\text{ }\mu\text{m}$ und die Schichtdichte $1,3\text{ g cm}^{-3}$. Die Graphit-Partikel besitzen einen Durchmesser zwischen $6\text{ }\mu\text{m}$ und $35\text{ }\mu\text{m}$, der mittlere Durchmesser beträgt dabei $10 \pm 3,7\text{ }\mu\text{m}$. Die Feinstruktur des Graphit-Partikels ist in Abbildung 4.35(d) zu sehen. Insbesondere an diesen Korngrenzen entstehen bevorzugt Risse und Brüche. Die Graphitpartikel liegen dicht gepackt nebeneinander. Zu erkennen ist ein lamellenartiger Schichtaufbau zu größeren Graphitpartikeln. Zwischen den Partikeln ergeben sich Hohlräume in der Elektrode, die nicht mit Binder oder Leitadditiven gefüllt sind. Werden diese Bilder mit denen von gealterten Anodenelektroden in Abbildung 4.36 verglichen, ergeben sich deutliche Unterschiede in den Elektrodenstrukturen.

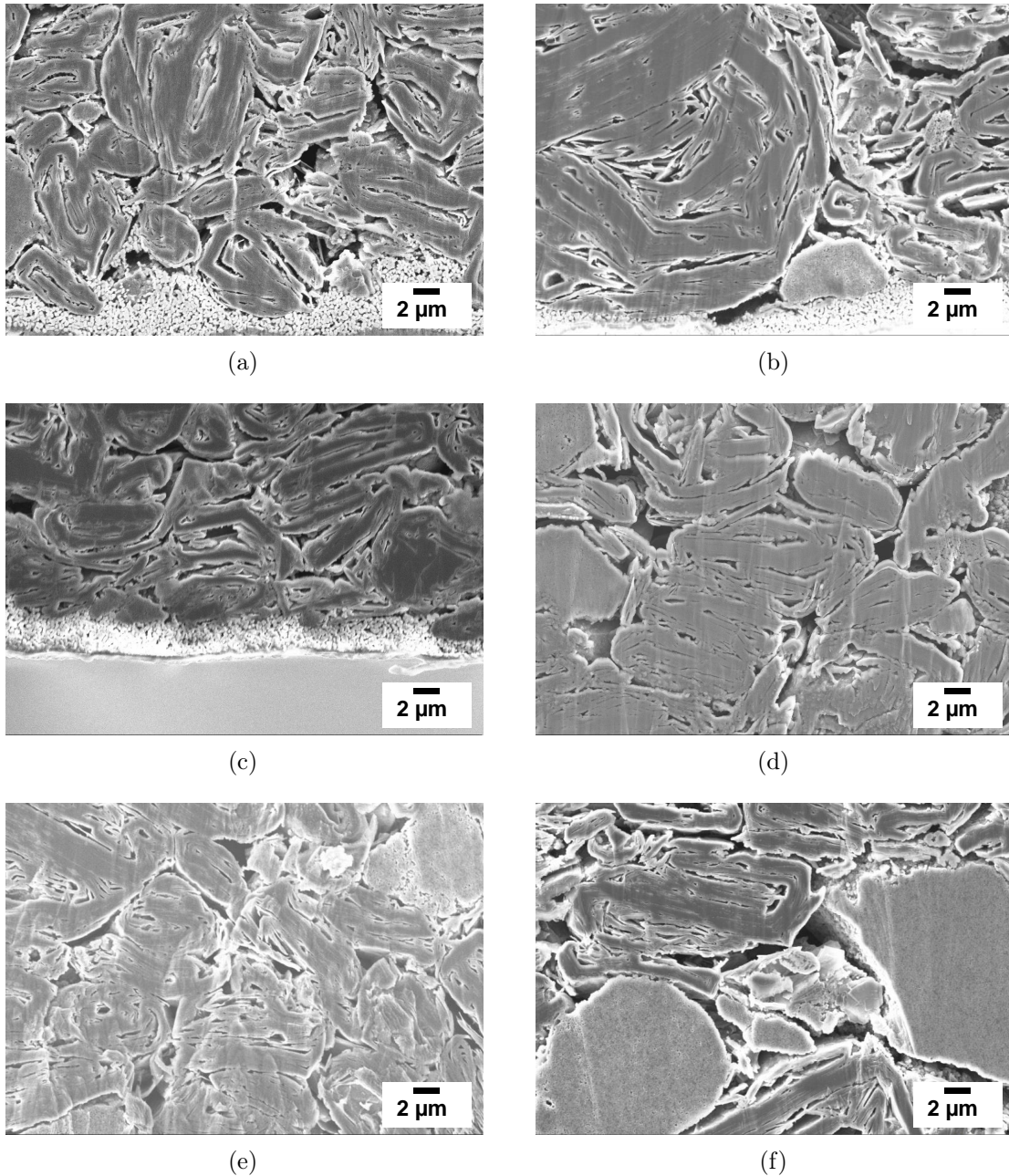


Abbildung 4.36.: REM-Aufnahmen der zyklisch gealterten Anode ZY1-6 bei 3.000-facher Vergrößerung. (a) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C gealterten Anode (ZY1) mit einer C-Rate von 4C/1/6C. (b) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C gealterten Anode (ZY2) mit einer C-Rate von 1/6C/4C. (c) Querschnittsaufnahme der bei 23 °C mit 1C/1C gealterten Anode (ZY3). (d) Querschnittsaufnahme der bei 45 °C gealterten Anode (ZY4). (e) Querschnittsaufnahme der bei 10 °C gealterten Anode (ZY5) und (f) Querschnittsaufnahme der bei 0 °C gealterten Anode (ZY6).

In den Bildern (a) und (b) der Abbildung 4.36 sind die Zelle ZY1 und ZY2 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Zelle ZY1, die mit einer hohen C-Rate von 4C geladen worden ist, im

4. Ergebnisse und Diskussion

Vergleich zur Zelle ZY2 mit einer geringen C-Rate von 1/6C in Laderichtung mehr Hohlräume in der Graphitelektrode aufweist. Möglicherweise führt die mechanische Ausdehnung beim Laden mit hohen C-Raten zu einer höheren Rissbildung in der Elektrodenstruktur. Außerdem zeigen die Bilder (c-f) der Abbildung 4.36 die Auswirkung der Temperatur. Je niedriger die Temperatur, desto größere Hohlräume werden zwischen den Graphitpartikeln gebildet. Das Bild in 4.36(f) weist die größte optisch erkennbare Rissbildung innerhalb der Graphitpartikeln auf. Auch die Oberflächenaufnahmen dieser Elektrode (vgl. Abbildung 4.37) zeigen die Auswirkungen der Temperatur auf die Elektrodenoberfläche.

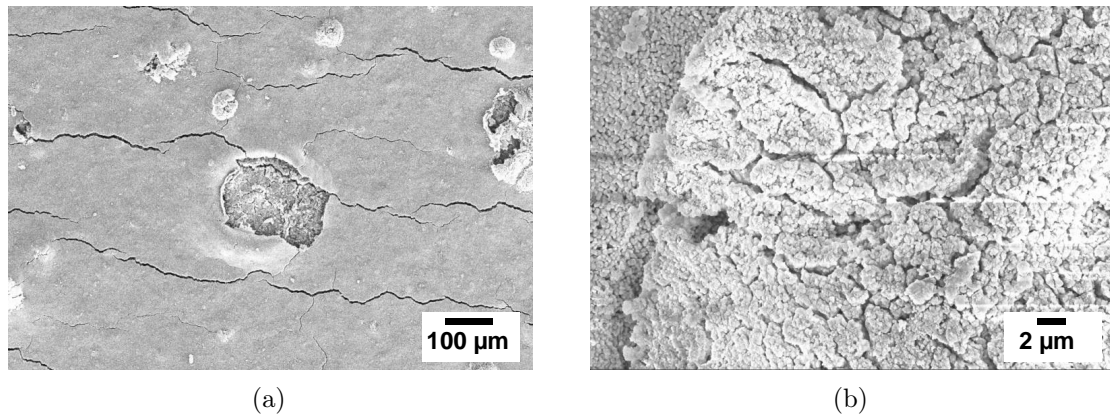


Abbildung 4.37.: REM-Oberflächenaufnahmen der bei 0 °C zyklisch gealterten Anode ZY6 mit einer (a) 100-facher Vergrößerung (b) 3.000-facher Vergrößerung.

Es sind Risse sowie flächige Ablagerungen zu erkennen. EDX-Aufnahmen dieser Elektrode weisen auf elementares Lithium an diesen Stellen hin, sodass die Vermutung nahe liegt, dass es sich hierbei um abgelagertes Lithium handelt. Bereits 2012 beschrieben Zhang und Tang, dass durch das Schwellen des Elektrodenwickels über die Lebensdauer Wellen und Hohlräume in selbigem entstehen können^[193]. Dies kann lokal zu begünstigten oder benachteiligten Stromwegen führen. So wurde lokal begrenztes Li-Plating durch Stromdichtemaxima in Folge von Porositätsdefekten im Separator beschrieben^[189]. Es wird vermutet, dass der Separator einen Großteil der mechanischen Deformationen in der Zelle aufnimmt. Dies kann zu Porenverschluss und damit verbunden zu erhöhten Innenwiderständen und Kapazitätsverlusten führen^[194]. Außerdem wird beobachtet, dass die nutzbare Energiedichte einer Zelle mit steigender Inhomogenität abnimmt, aufgrund der Tatsache, dass die Aktivmasse nicht gleichmäßig ausgenutzt wird^[195]. Die Zellgeometrie und makroskopischen Defekte in den Materialien haben somit einen erheblichen Einfluss auf die Zellalterung.

Optische Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma Für die Untersuchung von Elementbestandteilen aus der Anodenbeschichtung in einer angesäuerten wässrigen Lösung wurde die optische Emmissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) eingesetzt. In Abbildung 4.38 ist der bestimmte Lithium-Gehalt der

Anodenelektroden in Abhängigkeit des Anoden-SoHs (a) sowie des Anodengewichts (b) dargestellt.

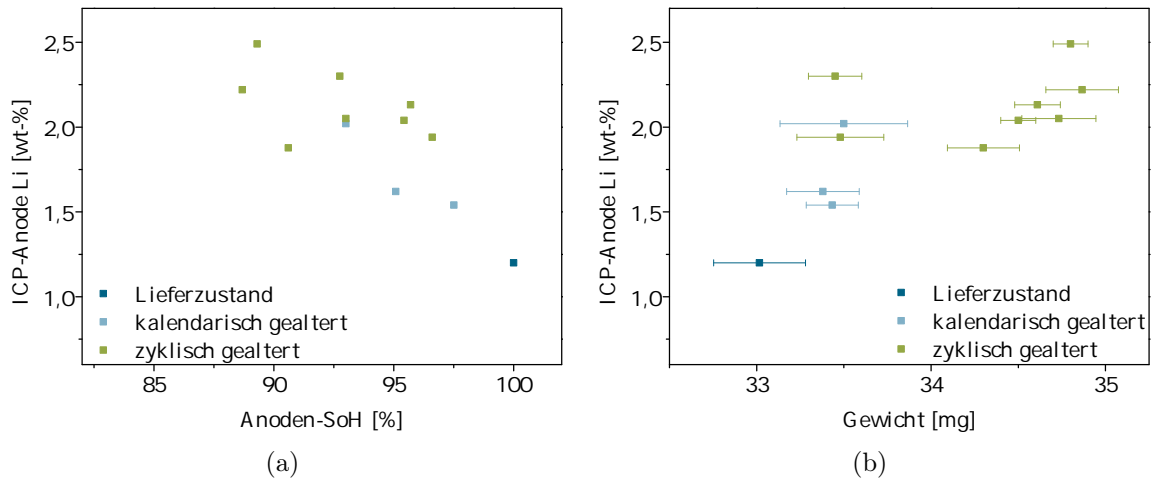


Abbildung 4.38.: Auftragung des Lithium-Gehalts in der Anode gegen (a) den Anoden-SoH und (b) das Anodengewicht.

Alterung kann anhand des Lithiumgehalts quantifiziert werden. Dazu wird der normierte Lithiumgehalt in Abhängigkeit des SoH-Werts aufgetragen. Zu erkennen ist, dass mit fallendem Anoden-SoH der Lithiumanteil in der Anode zunimmt. Das könnte damit begründet werden, dass mit zunehmender Alterung der SEI-Anteil zunimmt. Je mehr SEI gebildet wird, desto mehr Lithium wird darin irreversibel gebunden und kann für die Kapazität nicht mehr genutzt werden. Dies geht mit den Ergebnissen der Auftragung des Lithiumanteils gegen das Anodengewicht einher. Es lässt sich ableiten, dass mit voranschreitender Alterung, die SEI wächst, sodass die Elektrode schwerer wird und gleichzeitig zunehmend Lithium in der Anode zu verzeichnen ist. Die ICP-Ergebnisse der Kathode bezogen auf Lithium zeigen dabei den genau gegenläufigen Verlauf. Die Reduktion des Lithiumgehaltes der Kathode geht demnach mit dem Anstieg des Lithiumgehaltes in der Anode einher. Abbildung 4.34 bestätigte dieses Ergebnis.

4.3.3. Diskussion der Ergebnisse vorgealterter Anodenmaterialien

Die vorgealterten Anoden wurden unterteilt nach kalendarisch und zyklisch gealterten Anoden untersucht. Die kalendarisch gealterte Anoden (vgl. Tabelle 3.9) wurden nach Lagerung bei unterschiedlichen Ladezuständen (SoC=50, 70 und 100 %) nach 180 Tagen Lagerungsdauer charakterisiert. Es wurde eine Kapazitätsabnahme der kalendarisch gealterten Anoden mit zunehmendem Lager-SoC beobachtet. Eine schnellere Alterung bei hohen Lager-SoCs, die sich auch in den aufgenommenen Cyclovoltammogrammen zeigte, wurde bereits von Keil *et al.*^[187] beobachtet, die die kalendarische Alterung von Vollzellen mit NMC-Kathode und Graphit-Anode untersuchten. Keil *et al.* stellten fest, dass die Alterung der Zellen mit zu-

nehmendem Lager-SoC steigt. Dies steht in Einklang mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen. Allerdings muss noch angemerkt werden, dass von Keil *et al.* nur die Kapazitäten der Vollzellen ermittelt und verglichen wurden, sodass kaum Aussagen über die Alterung der Anodenmaterialien in diesen Zellen möglich sind, da die Alterung der Vollzelle und Anode nicht mit derselben Geschwindigkeit stattfinden muss. Als eine mögliche Ursache für die schnellere Alterung bei einem hohen Lager-SoC können die durch Interkalation des Lithiums in das Graphitgitter hervorgerufenen Spannungen im Gitter angenommen werden. Wie bereits im Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde, kann das Graphit bei Interkalation von Lithium in Graphit eine Volumenzunahme von 4 bis 10 % erfahren^[5,6,70]. Die permanente Belastung bei einem hohen Lager-SoC kann dazu geführt haben, dass Risse in der Anode begünstigt wurden und ein Kontaktverlust zwischen Anodenmaterial und dem Stromsammler resultierte. Beides führt in der Zelle zu einem Kapazitätsverlust durch Neubildung von SEI. Eine leichte Gewichtszunahme der kalendarisch gealterten Anoden und die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie schließen eine starke Amorphisierung des Graphits durch I_G/I_D -Bandenverhältnisse um unterhalb 9 % der Lieferzustandsanoden allerdings aus.

Die Auswertung der zyklischen Alterungsreihen (vgl. Tabelle 3.9) stellte sich als deutlich schwieriger heraus, da die Zellen für unterschiedlich lange Zeiträume zyklisiert wurden. In der Temperatur-Reihe wurden die automotiven Zellen bei Temperaturen von 0, 10, 23 und 45 °C zyklisiert. Die Kapazitäten der Anoden, die aus diesen Vollzellen stammen, nehmen mit sinkenden Temperaturen ab. Gerade die Zelle, die bei einer Temperatur von 0 °C zyklisiert worden ist, verliert sehr schnell an Kapazität. Bereits nach 500 Zyklen liegt der Vollzell-SoH unter 80 %. Diese Tatsache ist dem so genannten Li-Plating geschuldet. Wie im Kapitel 2.3.2 beschrieben ist, führen tiefe Temperaturen beim Zyklisieren zu einer geringeren Interkalations- als Reduktionsrate und damit zur Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche^[138,144,188]. Durch das Zyklisieren bei niedrigen Temperaturen kann es außerdem durch verlangsamte Diffusionsvorgänge zu hohen Transportwiderständen an der Elektrodenoberfläche kommen. Diese Tatsache würde Lithium-Plating an diesen Stellen ebenfalls forcieren^[189].

Die Zellen der C-Ratenreihe wurden bei C-Raten von 1/6C/4C, 1C/1C, 2C/1C, 3C/1C und 4C/1/6C bei einer Temperatur von 23 °C zyklisiert. Insgesamt lässt sich auch für diese Reihe feststellen, dass der Anoden-SoH dem Trend der Vollzelle folgt und die Zelle mit zunehmender C-Rate einen Kapazitätsabfall erfährt. Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie bestätigen diese Aussage. Lediglich die Zelle, die mit 4C geladen und 1/6C entladen worden ist, weist einen niedrigeren Anoden-SoH als die Vollzelle auf. Hohe C-Raten führen häufig in Graphitanoden zum Ionenstau auf der Elektrodenoberfläche^[146]. Hierdurch wird Li-Plating, wie bereits oben beschrieben, gefördert. Daraus resultiert ein starker Kapazitätsverlust der Anodenelektrode. Aufnahmen der Zellöffnung (vgl. Abbildung 4.27) bestätigen durch das Vorhandensein leicht silbrig glänzende punktartige Ablagerungen, metallisches Lithium auf der Elektrodenoberfläche. EDX-Aufnahmen weisen ebenfalls auf elementares Lithium hin. Ergänzend

zeigen die Rasterelektronenaufnahmen 4.36, dass hohe C-Raten zu mehr Hohlräume in der Graphitelektrode führen. Dies würde bedeuten, dass mechanische Ausdehnung beim Laden mit hohen C-Raten zu einer höheren Rissbildung in der Elektrodenstruktur führt. Bereits 2012 beschrieben Zhang und Tang, dass durch das Schwellen des Elektrodenwickels über die Lebensdauer Wellen und Hohlräume in selbigem entstehen können^[193]. Dies kann lokal zu begünstigten oder benachteiligten Stromwegen führen. So wurde lokal begrenztes Li-Plating durch Stromdichtemaxima in Folge von Porositätsdefekten im Separator beschrieben^[189]. Es wird vermutet, dass der Separator einen Großteil der mechanischen Deformationen in der Zelle aufnimmt. Dies kann zu Porenverschluss und damit verbunden zu erhöhten Innenwiderständen und Kapazitätsverlusten führen^[194].

Um Erkenntnisse über den Einfluss der C-Rate auf die Alterung der Anoden bei niedrigen Temperaturen zu gewinnen und die Anodenalterung entkoppelt von der Kathodenalterung zu betrachten, wurden Lieferzustandsanoden aus automotiven Zellen in Knopfzellen mit Lithium als Gegenelektrode zyklisiert. Für das Verständnis der Anodenalterung im Zusammenhang mit unterschiedlichen Elektrodenstrukturen wurden außerdem Anodenelektroden selbst angefertigt. Diese Kohlenstoffanoden bestehen aus unterschiedlichen Aktivmaterialien und zeigen unterschiedliches Zellverhalten. Die Ergebnisse der Zyklisierung von Lieferzustandsanodenmaterialien werden im Kapitel 4.4.3 beschrieben.

4.4. Zyklisierung von Lieferzustandsmaterialien

Um Erkenntnisse über die Alterung der einzelnen automotiven Elektrodenmaterialien ohne Einflussnahme der Gegenelektrode zu gewinnen, wurden Lieferzustandskathoden und auch einige Lieferzustandsanoden unter verschiedenen Bedingungen, die in den einzelnen Unterkapiteln beschrieben werden, zyklisiert.

4.4.1. Kathoden

Lieferzustandskathoden wurden in Knopfzellen mit Lithium als Anodenmaterial unter Variation der Parameter (a) C-Rate Laden/Entladen, (b) C-Rate Entladen, (c) C-Rate Laden, (d) obere Spannungsgrenze und (e) Temperatur zyklisiert, um mehr Informationen über den Einfluss der verschiedenen Alterungsparameter auf die Alterung der Kathoden zu gewinnen und die Kathodenalterung entkoppelt von der Anodenalterung zu betrachten. In den nächsten Abschnitten werden die Ergebnisse der Versuche (vgl. Tabelle 3.4) aus der Zyklisierung der Lieferzustandskathode LZ3 bei verschiedenen Bedingungen vorgestellt.

Einfluss der Temperatur

Die Lieferzustandskathoden wurden bei den Temperaturen 10 °C, 23 °C und 45 °C zyklisiert. Vor der Zyklisierung wurde das Kathodenmaterial LZ3 bei den verschiedenen Temperaturen

elektrochemisch charakterisiert. Die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der Kapazitätsbestimmung für die Lieferzustandskathode LZ3 bei verschiedenen Temperaturen. ^a Kapazität der Kathode bei der jeweiligen Temperatur bezogen auf die Kapazität bei 23 °C, berechnet nach Formel 3.2.

Temperatur [°C]	Kapazität [mAh]	rel. Kapazität ^a [%]
10	3,544 ± 0,038	95,57 ± 1,77
23	3,832 ± 0,032	100,00 ± 1,66
45	4,136 ± 0,003	107,96 ± 0,98

Bei einer Temperaturzunahme von 10 °C auf 45 °C nimmt die Kapazität der Knopfzell-Kathode um ca. 17 % zu. Dies ist nach Park vor allem auf die verminderte Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten bei niedrigeren Temperaturen zurückzuführen^[22]. Zudem laufen die Diffusionsvorgänge innerhalb der Kathode und somit der Transport der Lithium-Ionen in das Partikelinnere deutlich langsamer ab, sodass nicht die volle Lithium-Speicherkapazität der Aktivmaterial-Partikel ausgenutzt werden kann. Die Kapazitätszunahme bei Erhöhung der Temperatur hat Auswirkungen auf den Ladungsdurchsatz einer Zelle. Der Ladungsdurchsatz beim Laden und Entladen einer Zelle ist bei gleicher Zyklenanzahl deutlich größer, wenn diese bei einer höheren Temperatur zyklisiert wurde.

Die Cyclovoltammogramme der Lieferzustandskathoden LZ3 bei 10 °C und 45 °C sind in Abbildung 4.39 dargestellt.

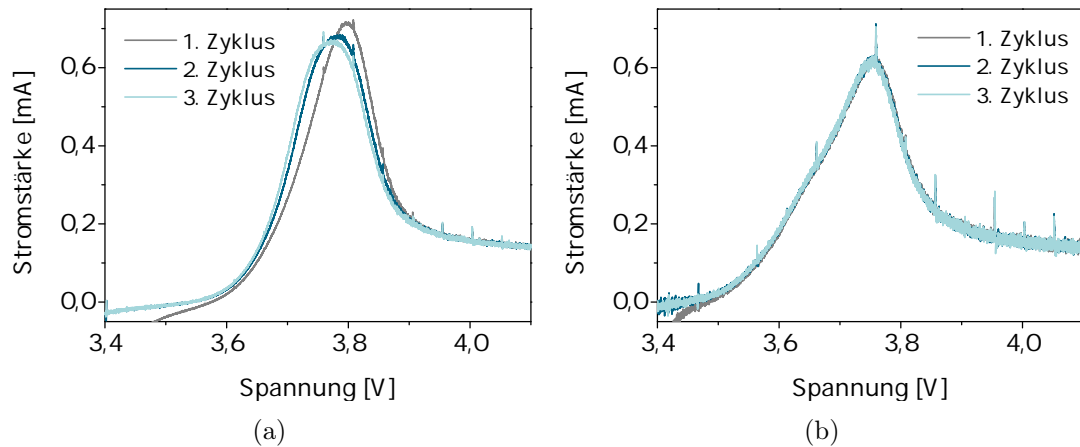


Abbildung 4.39.: Cyclovoltammogramme der Lieferzustandskathode LZ3 bei (a) 10 °C und (b) 45 °C vermessen. Es sind jeweils die Vorwärtsscans der ersten drei Zyklen dargestellt.

Diese Cyclovoltammogramme unterscheiden sich deutlich von dem bei 23 °C aufgenommenen Cyclovoltammogramm (vgl. Abbildung 4.7). Es ist zu erkennen, dass der Peak der beiden Nickeloxidationen bei dem bei 10 °C gemessenen Cyclovoltammogramm nicht gespalten

ist, wodurch sich Vorwärts- und Rückwärtsscan hier sehr ähnlich sind. Dies ist auf eine Überlagerung der beiden Teilpeaks bei einer geringen Messtemperatur zurückzuführen. Bei 45 °C ist im Vorwärtsscan eine Schulter zu erkennen, die der Oxidation von Ni^{2+} zu Ni^{3+} zuzuordnen ist. Die Peakposition verschiebt sich mit der Temperatur. Je höher die Temperatur ist, desto weiter ist das Peakmaximum zu niedrigeren Spannungen verschoben. Dies könnte unter anderem durch den höheren Lithium-Diffusionskoeffizient bei höheren Temperaturen bedingt sein. Zwischen dem Lithium-Diffusionskoeffizienten und dem Peakstrom besteht gemäß Gleichung 4.2 eine wurzelförmige Abhängigkeit. Wie in Tabelle 4.2 aufgeführt, wurde jedoch genau der gegensätzliche Verlauf beobachtet.

Tabelle 4.2.: Auswertung der Cyclovoltammogramme (Vorwärtsscans) bei verschiedenen Temperaturen. Es sind jeweils die Peakpositionen und Peakströme für den dritten Scan angegeben.

Temperatur [°C]	Peak 1		Peak 2	
	Peakposition [V]	Peakstrom [mA]	Peakposition [V]	Peakstrom [mA]
10	3,777	0,669	-	-
23	3,699	0,467	3,776	0,621
45	3,661	0,410	3,754	0,618

Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Peak zwei einzelnen Oxidationsreaktionen zuzuordnen ist und damit aus zwei einzelnen Peaks besteht. Bei 10 °C sind beide Peaks vollständig überlagert, woraus ein vergleichsweise großer Peakstrom resultiert. Bei 45 °C ist die Überlagerung der Peaks hingegen deutlich geringer, sodass auch der maximale Peakstrom kleiner ist. In Abbildung 4.39 ist erkennbar, dass die drei Vorwärtsscans bei 10 °C stark voneinander abweichen, während sie bei 45 °C nahezu gleich sind. Folglich erfolgt die Lithiumeinlagerung bei höheren Temperaturen unmittelbar mit hoher Reversibilität. Die Unterschiede der Rückwärtsscans sind deutlich geringer, sowohl wenn die Scans bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen werden, als auch die bei derselben Temperatur. Die Entladung der Zellen vor der CV-Messung erfolgt deutlich schneller als während eines Rückwärtsscans der Messung, wodurch zu Beginn des Vorwärtsscans neben Ni^{2+} - auch Ni^{3+} -Ionen im Kathodenmaterial vorliegen können. Durch die langsame Oxidation der Nickel-Ionen während des Vorwärtsscans sollten diese vor Beginn des Rückwärtsscans vollständig in der Oxidationsstufe +4 vorliegen. Aus diesem Grund weicht der erste Rückwärtsscan deutlich geringer von den weiteren Rückwärtsscans als der erste Vorwärtsscan von den weiteren Vorwärtsscans ab. Außerdem könnten auf der Kathodenoberfläche anhaftende Verunreinigungen während des ersten Vorwärtsscans entfernt worden sein. In Tabelle A.9 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Titrationsmessung zusammengefasst. Aus der Tabelle geht hervor, dass nicht nur die Kapazität einer Kathode bei sinkender Temperatur abnimmt, sondern auch deren relativer Lithium-Diffusionskoeffizient. Bei einer Temperaturerniedrigung von 23 °C auf 10 °C sinkt der relative Diffusionskoeffizient um 30 %. Bei einer Temperaturerhöhung von

23 °C auf 45 °C steigt dieser um über 40 %. Diese Beobachtung machte auch Takahashi und erklärte die geringere Kapazität der Kathoden bei niedrigen Temperaturen^[38].

In Abbildung 4.40 sind die relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen gegen den SoC aufgetragen.

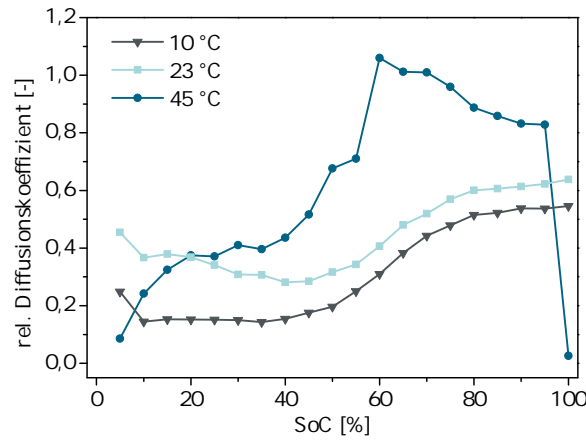


Abbildung 4.40.: Auftragung der relativen Diffusionskoeffizienten gegen den SoC. Die Messungen wurden bei 10 °C, 23 °C und 45 °C durchgeführt.

Der Verlauf der relativen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des SoC der Zelle ist bei 10 °C und 23 °C sehr ähnlich. Bei 45 °C wurde hingegen ein deutlich anderer Verlauf verzeichnet: Es wurde ein Maximum des Lithium-Diffusionskoeffizienten bei einem SoC von 60 % beobachtet. Da die Elektroden in LIB sehr großflächig sind, können die Lithium-Ionen zunächst aus den NMC-Partikeln nahe der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt extrahiert werden. Mit zunehmendem SoC nimmt die Lithiummenge in der Kathode ab, wodurch die Diffusionswege länger werden und somit der relative Lithium-Diffusionskoeffizient sinkt. Bei einem (berechneten) SoC von 100 % fällt der relative Diffusionskoeffizient auf nahezu null ab, da wahrscheinlich bereits alle Lithium-Ionen aus der Kathode extrahiert wurden.

Einfluss der Lade- und Entladeratenvariation

Bei vier Zellen dieser Reihe (vgl. Tabelle 3.4) wurde jeweils die Lade- und die Entladerate zwischen 0,5C und 1,5C variiert. Die Verläufe der Entladekapazität sowie des Kathoden-SoHs über die Anzahl der Zyklen bzw. über den Ladungsdurchsatz sind in Abbildung 4.41 dargestellt.

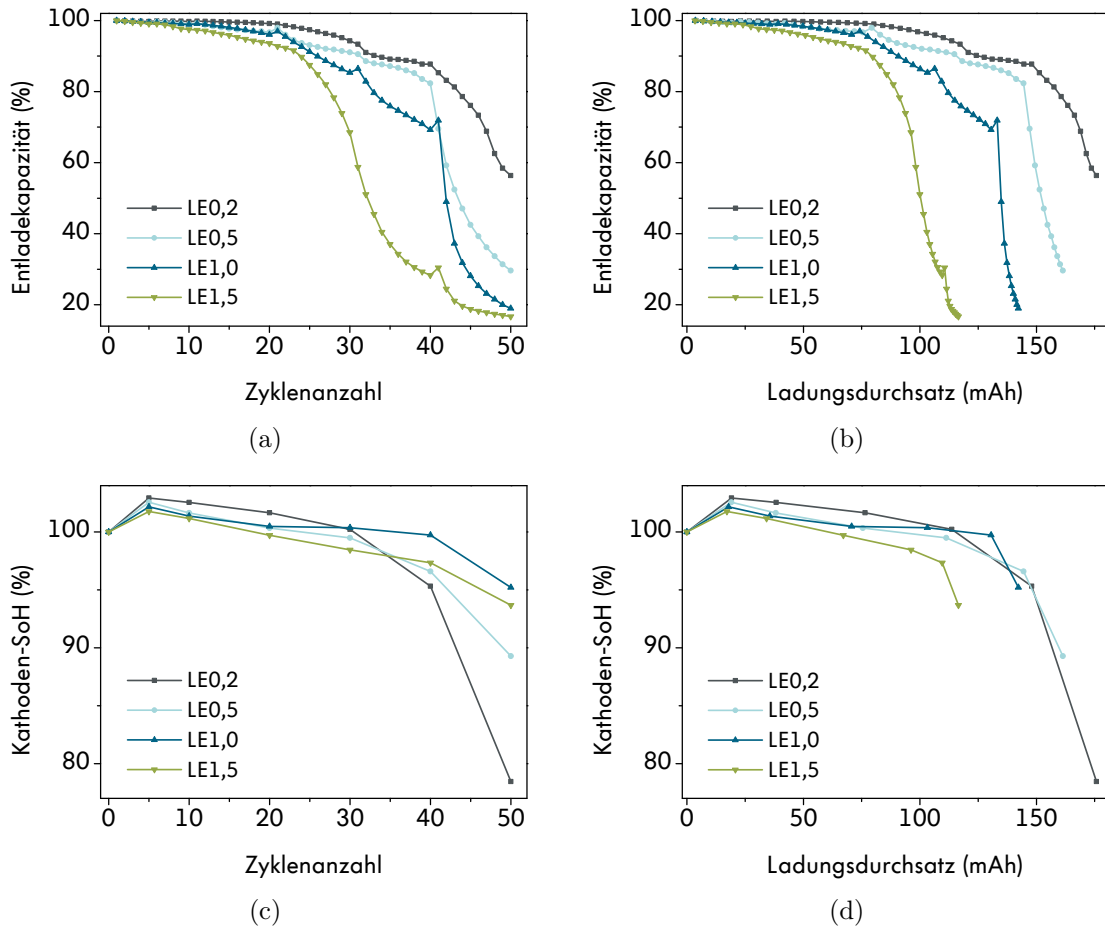


Abbildung 4.41.: (a) Auftragung der Entladekapazität gegen die Zyklenszahl. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Der Ladungsdurchsatz ist die Summe der während der Entladevorgänge entnommenen Ladungsmengen. (c) Auftragung des Kathoden-SoH gegen die Zyklenszahl. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität. (d) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz.

Es wird deutlich, dass die Kapazitäten aller Kathoden mit zunehmender Zyklenszahl bzw. zunehmendem Ladungsdurchsatz kontinuierlich abnehmen. Bei den mit hohen Lade-/Entladeraten zyklisierten Kathoden nimmt die Kapazität bis auf 20 % der Ursprungskapazität ab. Die Kapazitätsabnahme ist dabei C-Raten-abhängig. Je höher die Lade-/Entladerate, desto höher ist die Kapazitätsabnahme bei der Zyklisierung. Zusätzlich fällt auf, dass der Ladungsdurchsatz bei gleicher Zyklenszahl umso geringer ist, je höher die Lade-/Entladerate ist. Die Kapazität einer Kathode ist C-Raten-abhängig und bei hohen C-Raten deutlich geringer als bei niedrigen. An einigen Stellen der gezeigten Kurven (Abbildung 4.41(a) und (b)) sind Einbrüche im Verlauf der Entladekapazität zu erkennen. Diese sind vermutlich auf Erholungseffekte durch die Zellcharakterisierung (Kapazitätsbestimmung und CV) zurückführen. Abbildung

4.41(c) und (d) zeigen die Ergebnisse der Kapazitätsbestimmungen nach 5, 10, 20, 30, 40 und 50 Zyklen. Aus den darin ermittelten Entladekapazitäten wurde der Gesundheitszustand der Kathode nach einer bestimmten Zyklenanzahl bzw. einem bestimmten Ladungsdurchsatz berechnet. Es zeigt sich, dass der tatsächliche Gesundheitszustand deutlich höher ist, als es die Entladekapazitäten vermuten lassen. Der geringste Kathoden-SoH wurde mit 78,5 % für die bei 0,2C/0,2C zyklisierte Kathode beobachtet. Der höchste Kathoden-SoH wurde für die bei 1C/1C zyklisierte Kathode (95,2 %) erfasst. Diese Beobachtung kann damit begründet werden, dass der Ladungsdurchsatz der mit 0,2C/0,2C zyklisierten Zelle am höchsten war. Durch Zyklisierung mit niedrigen C-Raten wird der Großteil der Kathodenkapazität ausgenutzt, bei hohen C-Raten hingegen ein geringerer Anteil. Bei der Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz (Abbildung 4.41(d)) ist zu beobachten, dass bei allen Kathoden ab einem bestimmten Ladungsdurchsatz ein starker Kapazitätsverlust eintritt. Ab welchem Ladungsdurchsatz der Kapazitätssprung einsetzt, hängt von der verwendeten C-Rate ab. Vermutlich tritt der Kapazitätssprung eher bei sehr hohen C-Raten bei einem geringeren Ladungsdurchsatz auf, als bei niedrigen. Aussagekräftige quantitative Angaben konnten hier nicht getätigt werden, da zu wenige Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden. Plötzliche Kapazitätsabnahmen könnten beispielsweise durch eine Zunahme der Elektrolytzersetzung hervorgerufen werden. Durch die Zersetzung des Elektrolyten können zum einen Oberflächenfilme auf der Anode entstehen, zum anderen kann die Viskosität zunehmen. Beide Phänomene haben eine Erniedrigung der Lithium-Diffusionsgeschwindigkeit zwischen den Elektroden zur Folge, die zu einem Anstieg des Innenwiderstandes der Zelle führt. Aus den Abbildungen 4.41(c) und (d) wird ersichtlich, dass der Kathoden-SoH zunächst höher ist als 100 %. Somit ist die Kapazität der Kathode in den ersten Zyklen höher, als bei der zuvor durchgeführten Kapazitätsbestimmung ermittelt. Diese Kapazitätserhöhung könnte durch die ersten Zyklen bei höheren C-Raten durch eine bessere Verteilung des Elektrolyten in der Elektrode erreicht worden sein.

Neben den Kapazitätsbestimmungen wurden auch CV-Messungen nach jeweils 5, 10, 20, 30, 40 und 50 Zyklen durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme der Kathoden LE0,2 und LE1,5 sind in Abbildung 4.42 dargestellt.

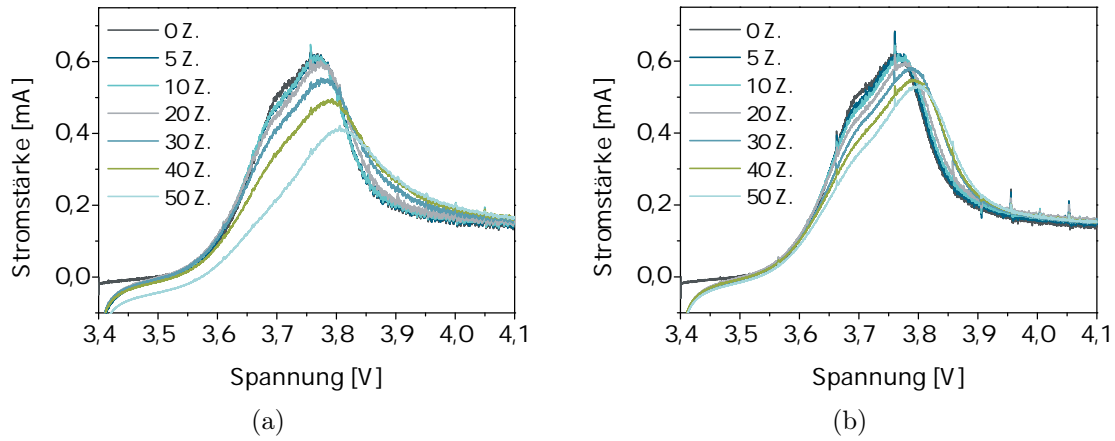


Abbildung 4.42.: Cyclovoltammogramme der Kathoden LE0,2 (a) und LE1,5 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.

In beiden Cyclovoltammogrammen nimmt die Peakhöhe und -fläche mit steigender Zyklenanzahl ab. Die zuvor beschriebene Abnahme der Kathodenkapazität ist somit auch in der Cyclovoltammogrammen zu erkennen. Für die beiden anderen Kathoden, LE0,5 und LE1,0 wurden ähnliche Korrelationen und Kurvenverläufe festgestellt (vgl. Abbildung A.6). In den Cyclovoltammogrammen ist außerdem eine Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Spannungen zu sehen, die bei den vorgealterten Kathoden nicht beobachtet wurde. Die Form des CV-Peaks der Kathode LE0,2 entspricht bis 40 Zyklen in etwa dem der stark gealterten Kathoden ZY3 und ZY8. Die Peakform im Cyclovoltammogramm der Kathode LE1,5 unterscheidet sich hingegen. Ab etwa 30 Zyklen bildet sich eine Schulter bei 3,7 V aus, die der ersten Nickeloxidation zugeordnet werden kann. Die Ergebnisse der Anpassung mittels Lorentz-Funktionen aller Cyclovoltammogramme zeigt Abbildung 4.43.

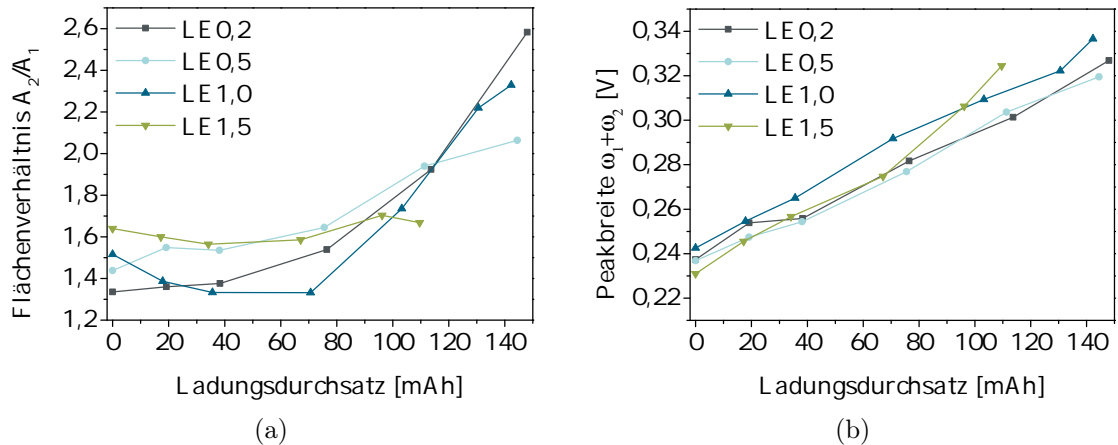


Abbildung 4.43.: Auftragung der durch Anpassung der Cyclovoltammogramme erhaltenen Werte für (a) das Flächenverhältnis und (b) die Peakbreite gegen den Ladungsdurchsatz.

Das Flächenverhältnis der zu den beiden Nickeloxidationen gehörenden Peaks aus Abbildung

4. Ergebnisse und Diskussion

4.43(a) bleibt zunächst in etwa konstant und steigt ab einem Ladungsdurchsatz von ca. 80 mAh deutlich an. Die unterschiedlichen Werte des Flächenverhältnisses bei 0 mAh werden durch geringe Unterschiede im Alterungszustand der Lieferzustandselektroden bedingt. Zudem ist anzumerken, dass der Lorentz-Fit des Cyclovoltammogramms nach 50 Zyklen nur bei der Kathode LE1,0 konvergierte. Der zunehmende Wert für das Flächenverhältnis kann mit einer Zunahme des Anteils an Ni^{3+} -Ionen im Material verknüpft werden und sollte demnach auch in direktem Zusammenhang mit dem Kathoden-SoH stehen. Eine solche Abhängigkeit wurde bei fast allen in dieser Reihe untersuchten Kathoden festgestellt. Lediglich bei der Kathode LE1,0 ist das Flächenverhältnis größer als aus dem Kathoden-SoH erwartet.

Zwischen der Peakbreite und dem Ladungsdurchsatz (vgl. Abbildung 4.43(b)) besteht ein nahezu linearer Zusammenhang, unabhängig von den Zyklierungsbedingungen. Dies hat zur Folge, dass die Unordnung der Kationen bzw. der Nickel-Ionen-Anteil in den Lithium-Schichten mit steigendem Ladungsdurchsatz zunimmt. Eine überproportional starke Verbreiterung des CV-Peaks wurde für die bei 1,5C/1,5C zyklisierte Kathode ab einem Ladungsdurchsatz von etwa 65 mAh beobachtet. Das *cation mixing* scheint demnach vor allem bei längeren Zyklierdauern und hohen C-Raten als Alterungsfaktor an Bedeutung zu gewinnen.

Die zyklisierten Kathoden wurden in der Knopfzelle auf 3 V entladen, dieser entnommen und mittels XRD und REM weitergehend untersucht. Die ermittelten Gitterparameter der gealterten Kathoden sind in Tabelle A.10 aufgeführt und in Abbildung 4.44 gegen den Kathoden-SoH und den Ladungsdurchsatz aufgetragen.

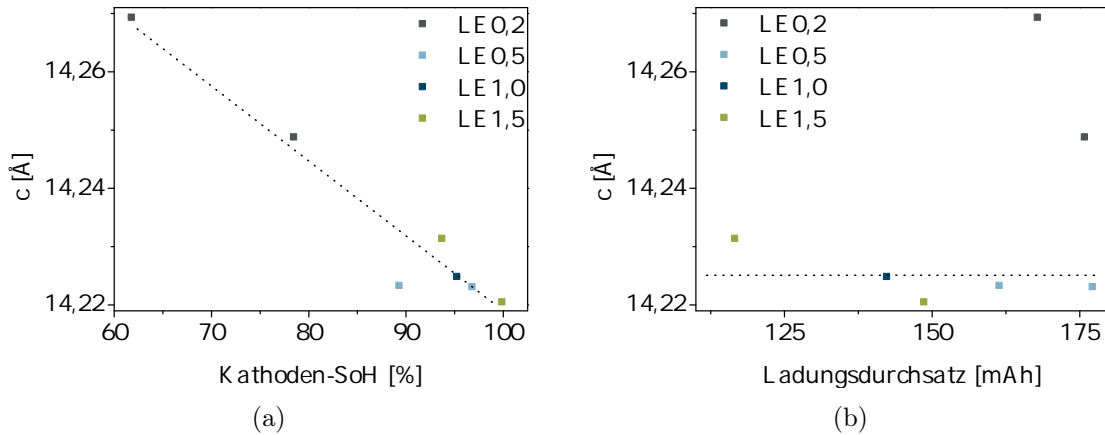


Abbildung 4.44.: Auftragung des Gitterparameters c gegen (a) den Kathoden-SoH und (b) den Ladungsdurchsatz.

Aus der Tabelle A.10 geht hervor, dass die Kathoden-SoHs zweier bei gleichen Bedingungen zyklisierten Kathoden maximale Abweichungen von 12,18 % aufweisen. Einer der Gründe für diese Differenzen könnten die bei nur einer Kathode durchgeführten Charakterisierungen nach 5, 10, 20, 30, 40 und 50 Zyklen sein. Der Einfluss der Charakterisierungen kann nicht genau beziffert werden, da jeweils nur eine Zelle pro Bedingung zyklisiert wurde. Ein weiterer Grund für die teils hohen Unterschiede im Kathoden-SoH könnte die Inhomogenität der

Lieferzustandskathoden sein, die auch schon in den Cyclovoltammogrammen deutlich wurden. Aus den Auftragungen des Gitterparameters c (Abbildung 4.44) geht hervor, dass nahezu bei allen zyklisierten Kathoden ein geringerer Wert für den Gitterparameter c festgestellt wurde, als für die als Ausgangsmaterial verwendete Lieferzustandskathode LZ3. Folglich könnte die Zyklisierung eine Verbesserung der Lithium-Einlagerungsfähigkeit der Kathode bewirkt haben. Es wurde eine Zunahme des Gitterparameters c mit sinkendem Kathoden-SoH, unabhängig von den Zyklisierungsbedingungen, festgestellt. Allerdings liegen die Werte für den Gitterparameter c und den Kathoden-SoH für alle Kathoden außer LE0,2 sehr nah zusammen. Diese Beobachtung wiederholt sich auch bei der Auftragung des Gitterparameters a gegen den Kathoden-SoH (vgl. Abbildung A.7). Die Auftragung des Gitterparameters c gegen den Ladungsdurchsatz (Abbildung 4.44(b)) zeigt, dass eine Vergrößerung von c und damit eine Übergangsmetallauflösung nur bei der Kathode LE0,2 auftritt. Die Ergebnisse der REM-Aufnahmen des Querschnittes der Kathode LE0,5 und der Kathodenoberfläche von LE0,2 sind in Abbildung 4.45 dargestellt.

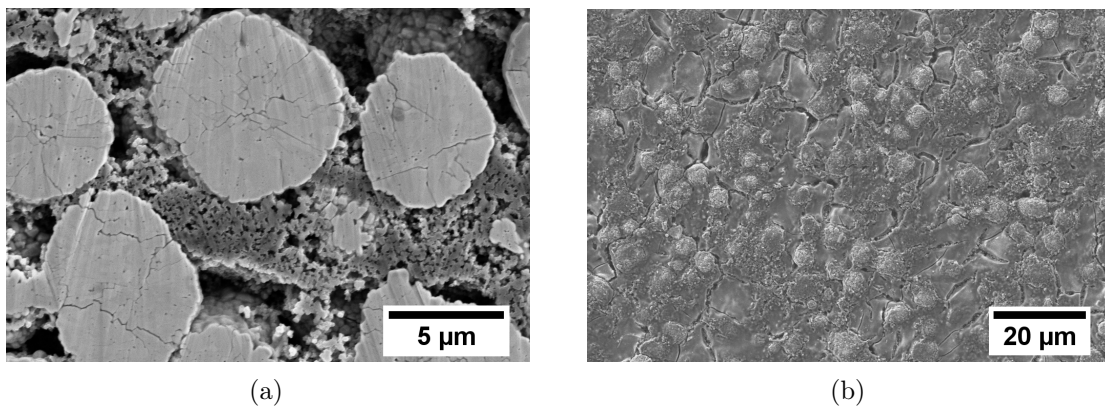


Abbildung 4.45.: REM-Aufnahmen der Kathoden LE0,5 und LE0,2: Querschnitt der Kathode LE0,5 bei 3.000-facher Vergrößerung, (b) Oberfläche der Kathode LE0,2 bei 1.000-facher Vergrößerung.

In der REM-Querschnittsaufnahme der Kathode LE0,5 sind einige Partikelrisse zu erkennen, die jedoch eine deutlich geringere Tiefe aufweisen als die Risse in den Partikeln der vorgealterten Kathoden. Allerdings wurden die Kathoden in den Knopfzellen nur für 50 Zyklen zyklisiert, sodass die Beobachtung wahrscheinlich mit der deutlich höheren Zyklenanzahl der vorgealterten Kathoden zu erklären ist. Zwischen den Kathoden LE0,2-1,5 wurden nur geringe Unterschiede in der Rissanzahl und -tiefe festgestellt. In den REM-Oberflächenaufnahmen der Kathoden LE0,5-1,5 wurden keine Unterschiede zur Lieferzustandskathode festgestellt. Die REM-Aufnahme der Kathode LE0,2 (vgl. Abbildung 4.45(b)) zeigt hingegen einen Oberflächenfilm, der möglicherweise durch Elektrolytzerersetzung entstanden ist. Dies wurde auch von Vetter et al. beobachtet^[7]. Dieser Film könnte die im CV beobachtete Veränderung der Peakform und die Peakverschiebung erklären, da hierbei die relative Lithium-Ionen-Diffusion innerhalb der Zelle gehemmt wird.

Einfluss der Laderatenvariation

Die Ergebnisse der Entladekapazität sowie des Kathoden-SoHs gegen den Ladungsdurchsatz der Versuchszellen (L0,5-1,5) (vgl. Tabelle 3.4) sind in Abbildung 4.46 aufgetragen. Die Zellen wurden in ihrer Laderate im Bereich zwischen 0,5C und 1,5C variiert. Die Entladerate blieb dabei für alle Zellen mit 0,2C unverändert.

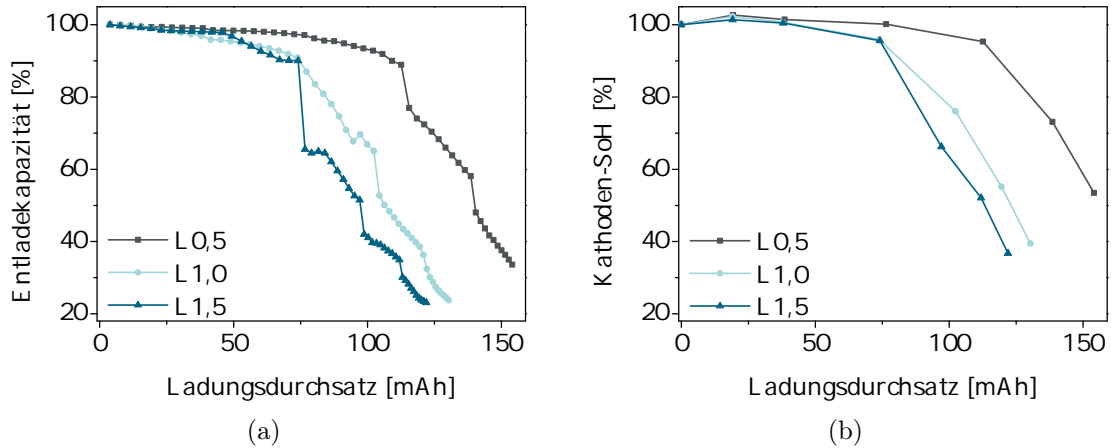


Abbildung 4.46.: (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des zweiten bis fünfzigsten Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.

Die Entladekapazität bleibt bei den Kathoden L0,5-1,5 zunächst konstant und nimmt ab einem gewissen Ladungsdurchsatz ähnlich wie bei den Kathoden, die mit hohen Lade- und Entladeraten zyklisiert wurden, sprunghaft ab. Bei welchem Ladungsdurchsatz dieser Sprung auftritt, hängt stark von der Laderate ab. Für die Kathoden L1,0 und L1,5 wurde eine sprunghafte Kapazitätsabnahme bei einem Ladungsdurchsatz von etwa 50-60 mAh beobachtet. Für die Kathode L0,5 hingegen tritt die Kapazitätsabnahme erst bei etwa 120 mAh auf. Durch die starke Kapazitätsabnahme nimmt auch der Ladungsdurchsatz während der 50 Zyklen mit zunehmender Laderate ab.

Des Weiteren geht aus Abbildung 4.46(b) hervor, dass auch der Kathoden-SoH der zyklisierten Kathoden L0,5-1,5 während der Zyklisierung deutlich stärker abnimmt, als der der mit gleich hohen Lade- und Entladeraten zyklisierten Kathoden. Ein möglicher Grund hierfür könnte die Auswahl der zum Laden- und Entladen verwendeten Ladestrategien sein. Die Zellen wurden galvanostatisch mit anschließender CV-Phase geladen, dabei jedoch galvanostatisch ohne CV-Phase entladen, da diese Ladestrategie auch bei den prismatischen Zellen verwendet wurde. Hohe Entladeraten in der Vollzelle können dazu führen, dass nicht mehr die gesamte Kapazität aus der Zelle entnommen bzw. die Kathode nicht vollständig mit Lithium geladen wird. Dadurch wird die Zelle in einem kleineren SoC-Intervall zyklisiert, wodurch es zu einer Veränderung der auftretenden Alterungsphänomene und einer Verringerung der Alterung

kommen kann.

Die Kathoden-SoHs der Kathoden L0,5-1,5 lagen am Ende der Zyklisierung allesamt unter 60 %. Bei gleichem Ladungsdurchsatz wurde für die Kathode L1,5 die geringste Kapazität festgestellt, für die Kathode L0,5 die höchste aller drei betrachteten Kathoden. Die Kapazitätsabnahme zeigt sich auch in den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 4.47) der Kathoden sehr deutlich.

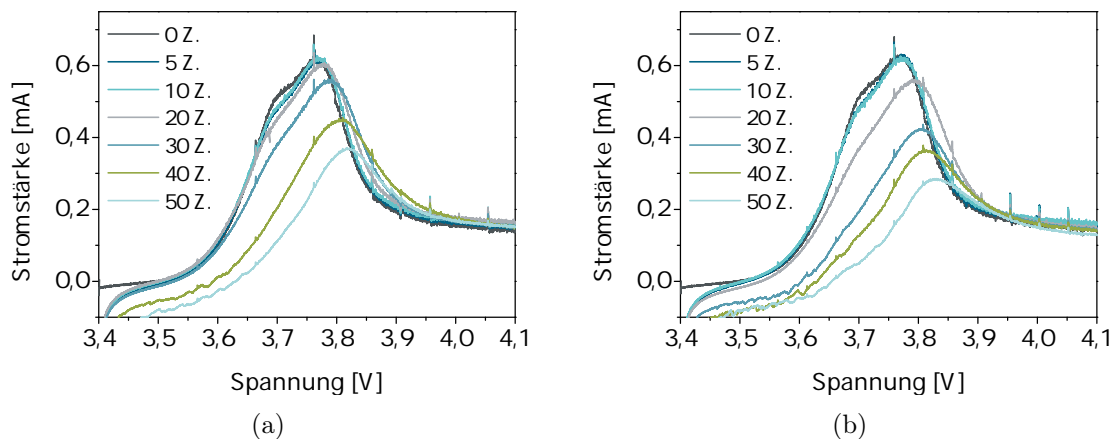


Abbildung 4.47.: Cyclovoltammogramme nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.) (a) der Kathoden L0,5 und (b) der Kathoden L1,5. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.

Die Peakfläche nimmt bei den Cyclovoltammogrammen beider Kathoden in etwa proportional zur Abnahme der Kathodenkapazität sehr stark ab. Außerdem sind eine Peakverschiebung zu größeren Spannungen sowie eine Peakverbreiterung mit zunehmender Zyklenanzahl zu beobachten. Dies beruht vermutlich auf einer Oberflächenfilmbildung. Des Weiteren wird eine Peakformveränderung mit zunehmender Zyklenanzahl sichtbar. Zunächst ist der erste Nickeloxidations-Peak zumindest als Schulter noch sichtbar. Ab 40 (L0,5) respektive 30 Zyklen (L1,5) wird hingegen nur noch ein breiter Peak beobachtet. Die Cyclovoltammogramme der drei Kathoden wurden mit Lorentzfunktionen, jedoch nur bis zu einer bestimmten Zyklenanzahl (je nach Kathode 20 oder 30 Zyklen) angepasst. Durch die Zyklisierung veränderte sich die Peakform, sodass der Fit nicht konvergierte. Bei den angepassten CVs wurde, ähnlich zu den CVs der LE-Reihe, eine Zunahme des Flächenverhältnisses und der Halbwertsbreite mit zunehmendem Ladungsdurchsatz beobachtet. Die Peakformveränderung sowie die Verschiebung des Peaks zu höheren Spannungen sprechen für eine stärkere Limitierung der Lithium-Extraktion durch Diffusionsprozesse. Bei allen Kathoden dieser Reihe wurden mittels REM Oberflächenveränderungen nachgewiesen. Die REM und Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)-Aufnahmen der Kathodenoberflächen LE1,0 und LE1,5 sind in Abbildung 4.48 dargestellt.

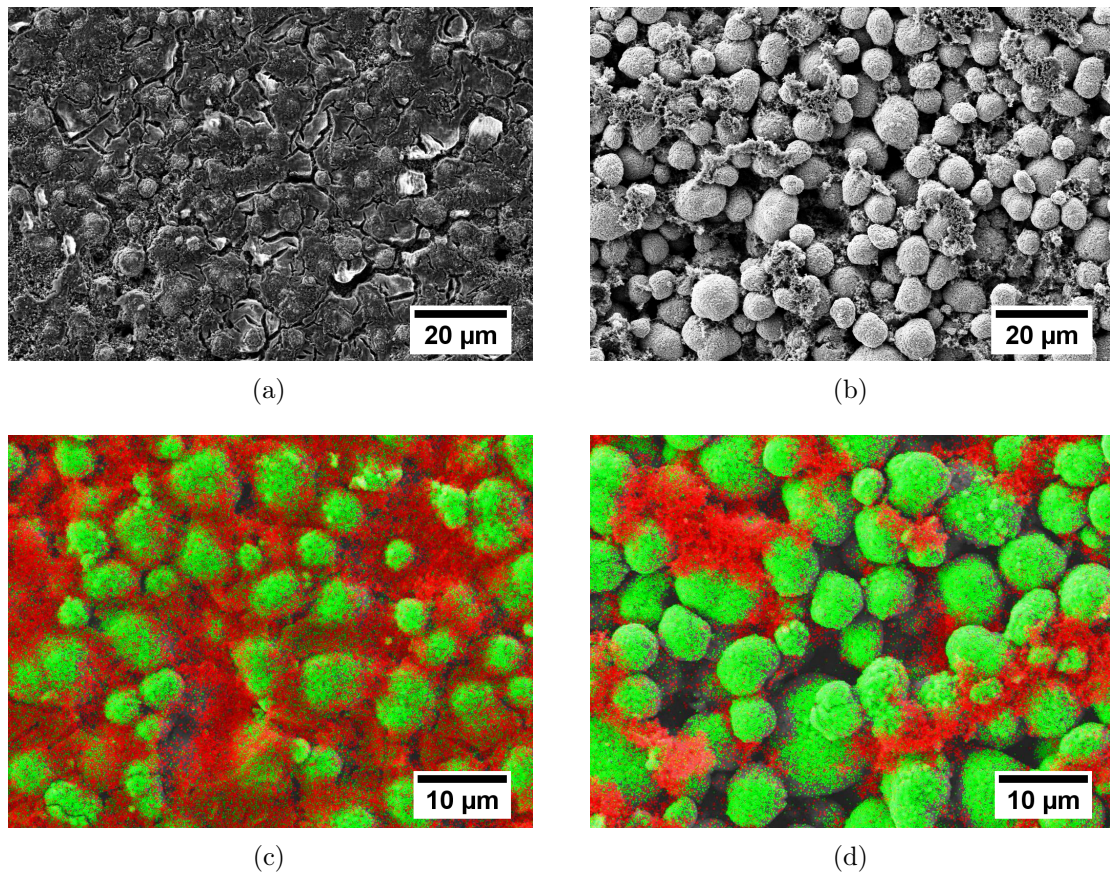


Abbildung 4.48.: REM-Aufnahmen der Kathodenoberflächen (a) L1,0 und (b) L1,5. EDX-Mappings der Oberflächenaufnahmen der Kathoden (c) L1,0 und (d) L1,5. Zuordnung der Farben: grün=Sauerstoff, rot=Kohlenstoff.

In den REM-Aufnahmen der Kathode L1,0 ist ein Oberflächenfilm erkennbar, der gemäß EDX-Mapping unter anderem aus Sauerstoff und Kohlenstoff besteht. Es könnte sich dabei um Zersetzungsprodukte des Elektrolyts handeln. Für die Kathode L0,5, deren REM-Aufnahmen nicht gezeigt sind, wurde ein ähnlicher Film beobachtet. Die Oberflächenaufnahme der Kathode L1,5 zeigt hingegen eine nahezu binderfreie Oberfläche ohne sichtbaren Oberflächenfilm. Die NMC-Partikel erscheinen aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts in beiden EDX-Mappings in Grün. Aufgrund der verschiedenen Oberflächenmorphologien ist es schwer zu bewerten, ob wirklich ein Zusammenhang zwischen den Beobachtungen im Cyclovoltammogramm und den Veränderungen der Kathodenoberfläche besteht, oder ob anderweitige Kathodenveränderungen stattgefunden haben.

Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen dieser Reihe sind in Tabelle A.11 aufgeführt und in Abbildung 4.49 grafisch dargestellt.

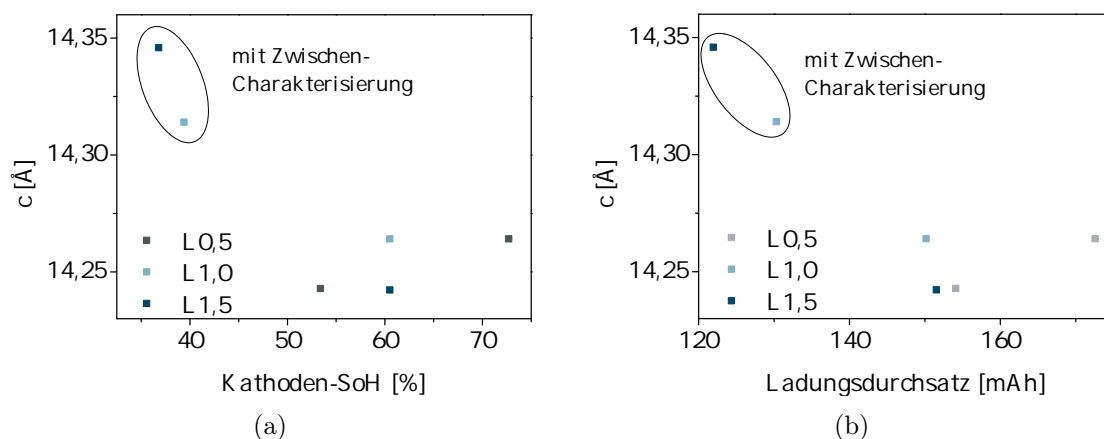


Abbildung 4.49.: Auftragung des Gitterparameters c gegen den Kathoden-SoH (a) und den Ladungsdurchsatz (b).

Es zeigt sich, dass sich die Kathoden-SoHs zweier bei gleichen Bedingungen zyklisierten Zellen um bis zu 27 % unterscheiden. Dabei ist auffällig, dass der Kathoden-SoH der Zelle, die nur zu Beginn und am Ende der Zyklisierung charakterisiert wurde, immer höher ist. Diese Beobachtung könnte darauf zurückzuführen sein, dass während der Charakterisierungen eine Regeneration der Lithium-Anode stattgefunden hat. In der REM-Querschnittsaufnahme der Kathode L1,0 (Abbildung 4.50) sind einige Partikelrisse zu erkennen, die von der Tiefe und Anzahl her mit denen der Kathode LE0,5 zu vergleichen sind.

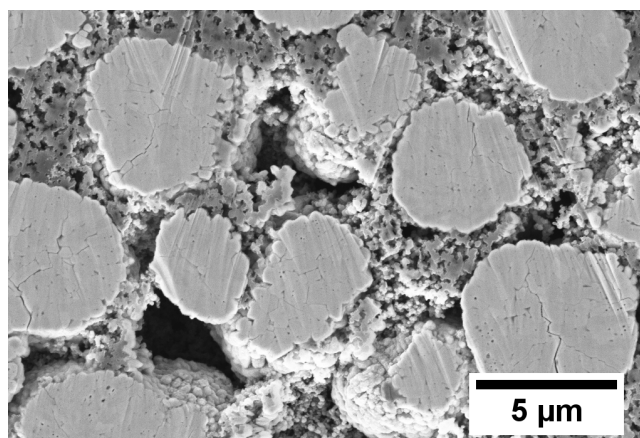


Abbildung 4.50.: REM-Querschnittsaufnahme der Kathode L1,0 bei 3.000-facher Vergrößerung. Repräsentative Aufnahme für alle Kathoden aus dieser Reihe (L0,5-L1,5).

Die Aufnahme ist repräsentativ für alle weiteren Kathoden dieser Reihe. Auch in dieser Reihe trägt die Partikelrissbildung, anders als bei den vorgealterten Zellen, somit kaum zur Gesamtalterung der Kathode bei.

Einfluss der Entladeratenvariation

In dieser Reihe wurden drei Kathoden untersucht, die mit verschiedenen Entladeraten zwischen 0,5C und 1,5C zyklisiert wurden (vgl. Tabelle 3.4). Die Laderate blieb mit 0,2C unverändert. Der Verlauf der Entladekapazität und des Kathoden-SoHs für diese drei Zellen ist in Abbildung 4.51 dargestellt.

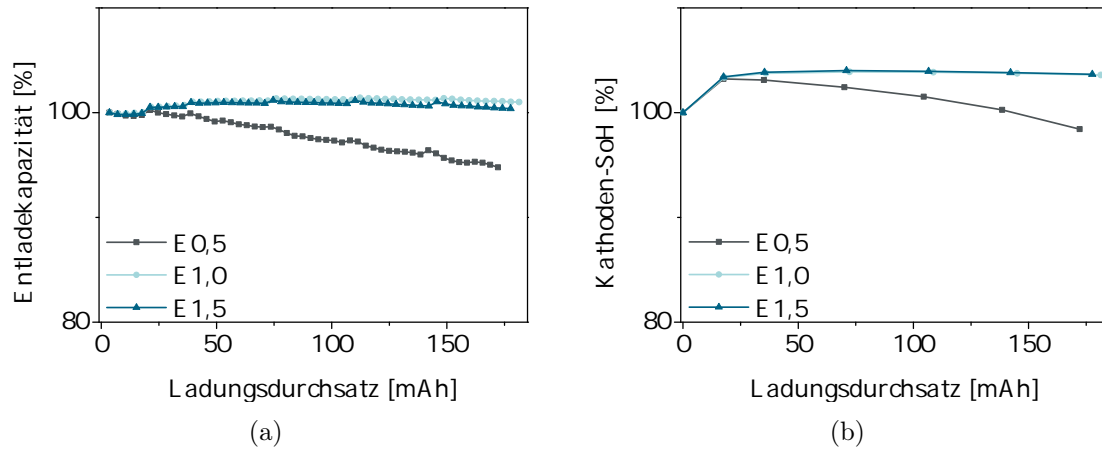


Abbildung 4.51.: (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.

Lediglich der Kathoden-SoH der Zelle E0,5 fällt während der 50 Zyklen unter 100 %. Bei den anderen beiden Kathoden wurde am Ende des Experiments eine Entladekapazität sowie ein Kathoden-SoH von bis zu 104 % beobachtet. Auch hier könnte der Anstieg des SoHs bzw. der Entladekapazität mit einer besseren Verteilung des Elektrolyts in der Zelle begründet sein. Es ist schwer zu beurteilen, warum die Kathode E0,5 eine höhere Kapazitätsabnahme als die bei den anderen Zellen zeigt. Möglicherweise wurde die Bildung eines Oberflächenfilms auf der Lithiumanode durch die hohen Entladeraten verhindert bzw. unterdrückt. Die Cyclovoltammogramme der Kathoden E0,5 und E1,5 sind in Abbildung 4.52(a-b) und die Auswertung der Anpassung dieser mittels Lorentzfunktionen in Abbildung 4.52(c-d) dargestellt.

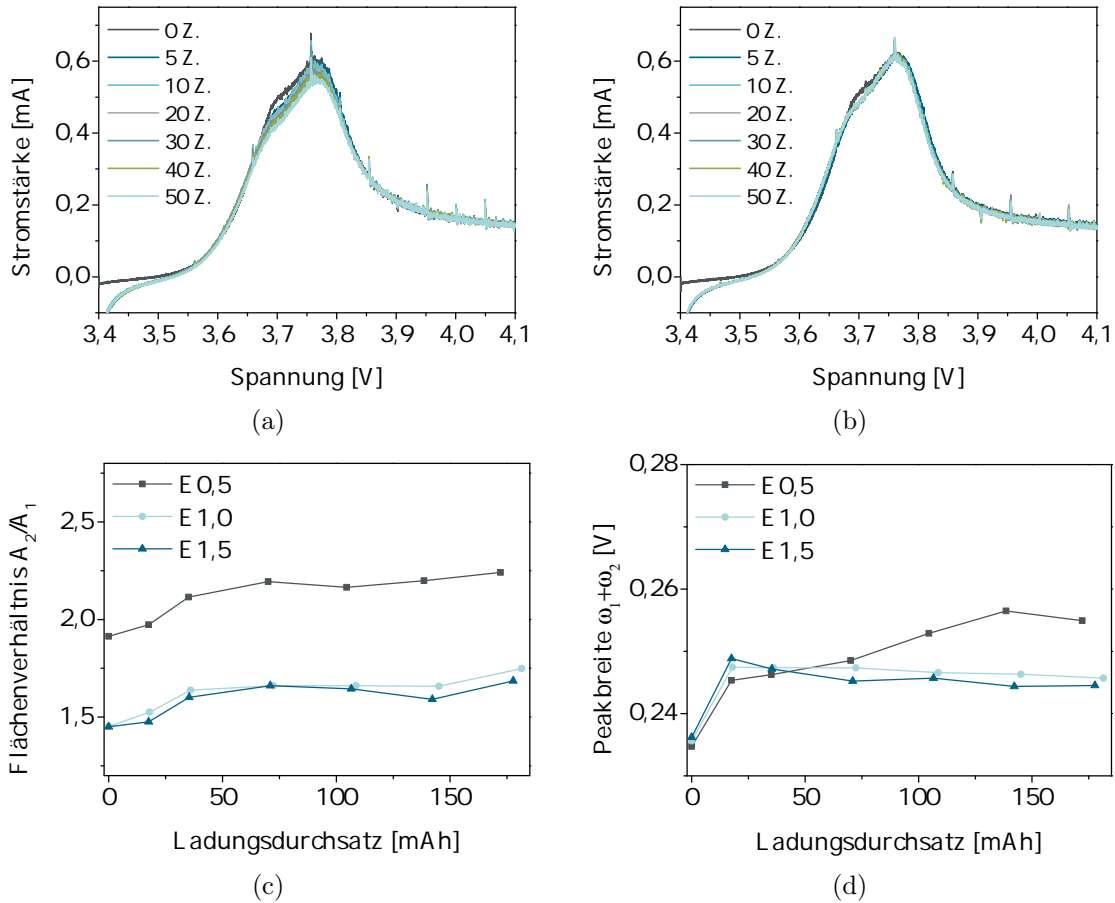


Abbildung 4.52.: Cyclovoltammogramme der Kathoden E0,5 (a) und E1,5 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan. Auftragung der durch Anpassung der Cyclovoltammogramme erhaltenen Werte für (c) das Flächenverhältnis und (d) die Peakbreite gegen den Ladungsdurchsatz.

Auch in den Cyclovoltammogrammen wird die unterschiedlich starke Kapazitätsabnahme beider Kathoden E0,5 und E1,5 deutlich. Im Cyclovoltammogramm der Kathode E0,5 ist eine Verringerung der Peakhöhe und -fläche mit zunehmender Zyklenanzahl zu erkennen. Die Position des Peakmaximums sowie die Form des Peaks ändern sich hingegen nicht. Die Cyclovoltammogramme der Kathode E1,5 sind nahezu identisch und eine Flächenabnahme wird nicht beobachtet. Es besteht allerdings ein Unterschied zwischen dem Cyclovoltammogramm vor der Zyklisierung und allen weiteren, während der Zyklisierung aufgenommenen CVs. Direkt zu Beginn wird bei sämtlichen Kathoden, unabhängig von den Zyklisierungsbedingungen, eine geringe Abnahme des ersten Teilpeaks beobachtet. Durch eine Aufnahme eines Cyclovoltammogramms direkt nach einem Zyklus, konnte nachgewiesen werden, dass eine Abnahme des ersten Teilpeaks bereits zu diesem Zeitpunkt auftritt.

Aus der Lorentzfunktionen-Anpassung der Cyclovoltammogramme geht hervor, dass die Änderung während der Zyklisierung nur sehr gering ist. Das Flächenverhältnis aller Proben steigt leicht mit zunehmender Zyklenanzahl an. Damit wird für die Kathoden E1,0 und E1,5

eine Erhöhung des Flächenverhältnisses mit steigendem Kathoden-SoH beobachtet. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass eine Änderung des $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Verhältnisses nicht unbedingt Auswirkungen auf die Kapazität der Kathode haben muss. Es fällt auf, dass das Flächenverhältnis der Kathode E0,5 bereits vor der Zyklisierung um etwa 0,5 höher war, als das der beiden anderen Kathoden. Diese Beobachtung könnte möglicherweise mit einer etwas anderen Zusammensetzung der für die Zyklisierung eingesetzten Kathode zusammenhängen, da auch bei den Lieferzustandskathoden deutliche Schwankungen der Kapazität und damit auch des Alterungszustandes festgestellt wurden. Die Kapazitätsabnahme, die nur bei dieser Kathode während der Zyklisierung beobachtet wurde, könnte damit möglicherweise begründet werden. Die CV-Peakbreiten der Kathoden E1,0 und E1,5 nahmen zunächst zu und blieben ab dem zehnten Zyklus in etwa konstant. Vermutlich hat bei diesen Kathoden kein *cation mixing* stattgefunden. Die initiale Peakverbreiterung könnte wahrscheinlich auf eine bessere Elektrolytbenetzung zurückzuführen sein, da dadurch die Lithium-Ionen-Diffusion zu den tiefer liegenden Partikeln verbessert wird. Im CV zeigt sich dies auch durch eine leichte Verschiebung des Peaks zu geringeren Spannungen. Folglich kann eine Peakverbreiterung in geringem Maße auch durch andere Faktoren als das *cation mixing* zustande kommen.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Kathoden ist in Tabelle A.12 zusammengefasst. Bei den Kathoden dieser Reihe sind die Unterschiede zwischen den während der Zyklisierung charakterisierten und den ohne Charakterisierung zyklisierten deutlich geringer. Die maximale SoH-Differenz wurde mit knapp 7 % bei der Kathode E0,5 festgestellt. Der SoH-Unterschied könnte entweder auf die Charakterisierung oder aber auf eine stärkere Alterung der anderen Kathode bereits vor Beginn der Zyklisierung zurückzuführen sein. Auch in den Gitterparametern wurden nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Kathoden dieser Reihe festgestellt. Die Werte für den Gitterparameter c lagen für die mit Charakterisierung zyklisierten Kathoden bei 14,232-14,234 Å, für die ohne Charakterisierung zyklisierten Kathoden bei 14,223-14,225 Å. Das eine Übergangsmetallauflösung bei der Zyklisierung mit einer geringen Laderate, unabhängig von der Höhe der Entladerate, nur in geringem Maße beobachtet wird, hat Stiaszny et al. 2014 beschrieben^[8].

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Kathoden E0,5 und E1,5 in Abbildung 4.53 sind deutliche Unterschiede zwischen den beiden Kathoden zu sehen, obwohl sich diese in ihrem SoH nur um 6 % unterscheiden.

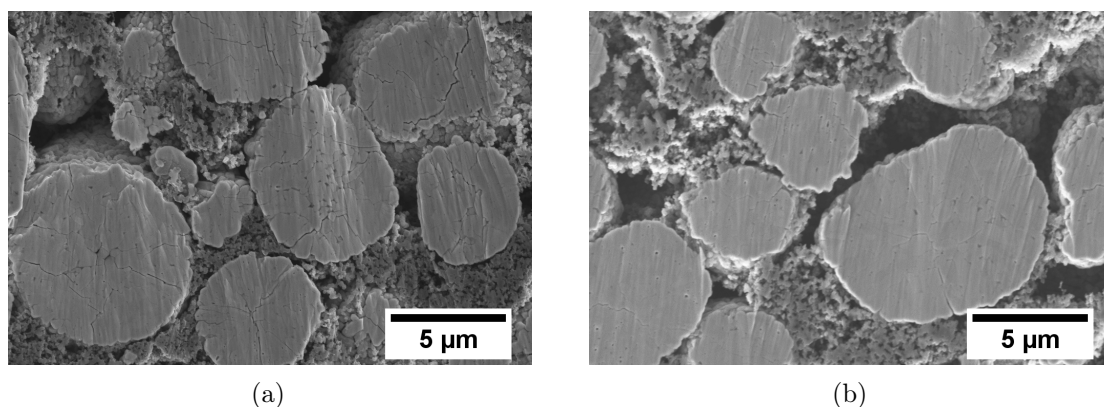


Abbildung 4.53.: REM-Aufnahmen des Querschnitts der Kathoden (a) E0,5 und (b) E1,5 bei 3.000-facher Vergrößerung.

In den Partikeln der Kathode E0,5 sind bereits einige Risse zu erkennen. Die Partikel der Kathoden E1,0 und E1,5 sind hingegen kaum durch Risse geschädigt. Es ist somit wahrscheinlich, dass die Unterschiede im Kathoden-SoH zum Teil durch Rissbildung und die damit verringerte Lithium-Diffusionsgeschwindigkeit zustande kommen.

Einfluss der Zyklenanzahlvariation

In dieser Reihe wurden insgesamt drei Kathoden untersucht, die mit 1C/1C für 20, 50 oder 150 Zyklen zyklisiert wurden. Die Auftragung von Entladekapazität und Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz zeigt Abbildung 4.54(a) für die Kathode S3.

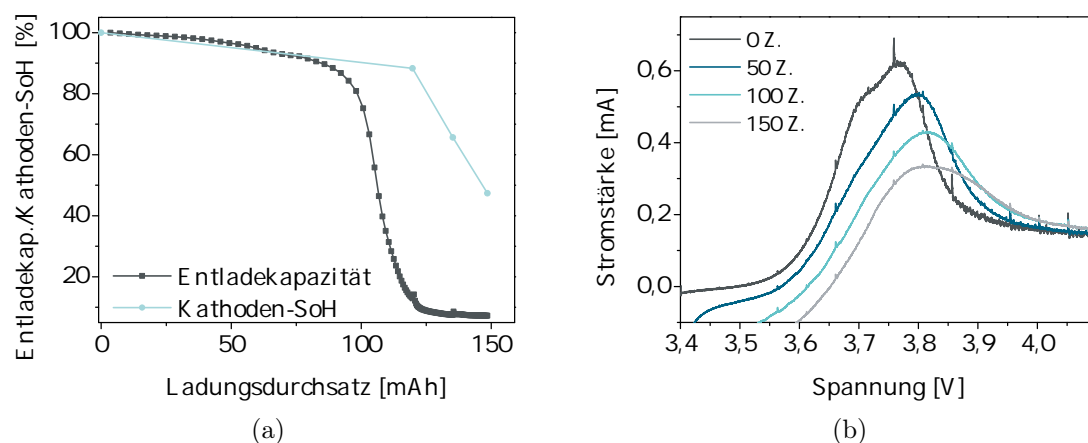


Abbildung 4.54.: (a) Auftragung der Entladekapazität und des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz der Kathode S3. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität. (b) Cyclovoltammogramme der Kathode S3. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.

Aus der Abbildung geht hervor, dass die Entladekapazität bis zu einem Ladungsdurchsatz

4. Ergebnisse und Diskussion

von etwa 100 mAh kaum abnimmt. Bei einem höheren Ladungsdurchsatz ist eine sprunghafte Abnahme der Entladekapazität auf unter 10 % zu verzeichnen. Ein eventuelles Durchwachsen von Lithiumdendriten durch den Separator wäre anzunehmen. Auch der Kathoden-SoH nimmt zunächst um ca. 12 % bis zu einem Ladungsdurchsatz von 120 mAh ab. Anschließend fällt dieser um 41 % ab, obwohl nur ein Drittel der Ladung des ersten Zeitraums durchgesetzt wurde. Im Cyclovoltammogramm (vgl. Abbildung 4.54(b)) ist diese Kapazitätsabnahme deutlich an der Verringerung der Peakfläche zu erkennen. Zudem wird eine Peakverschiebung zu höheren Spannungen sowie eine Veränderung der Peakform beobachtet. Nach 150 Zyklen ist nur noch ein breiter Peak erkennbar, der nicht mehr symmetrisch ist. Auf eine Anpassung mit Lorentzfunktionen wurde hier verzichtet, da die Peakform zu stark von der Form einer Lorentzfunktion abweicht.

Die Vermutung, dass es bei der Kathode S3, ähnlich wie bei den Kathoden der L-Reihe, während der Zyklierung zur Oberflächenfilmbildung kommt, wird durch die REM-Aufnahme der Kathodenoberfläche (vgl. Abbildung 4.55(b)) bestätigt.

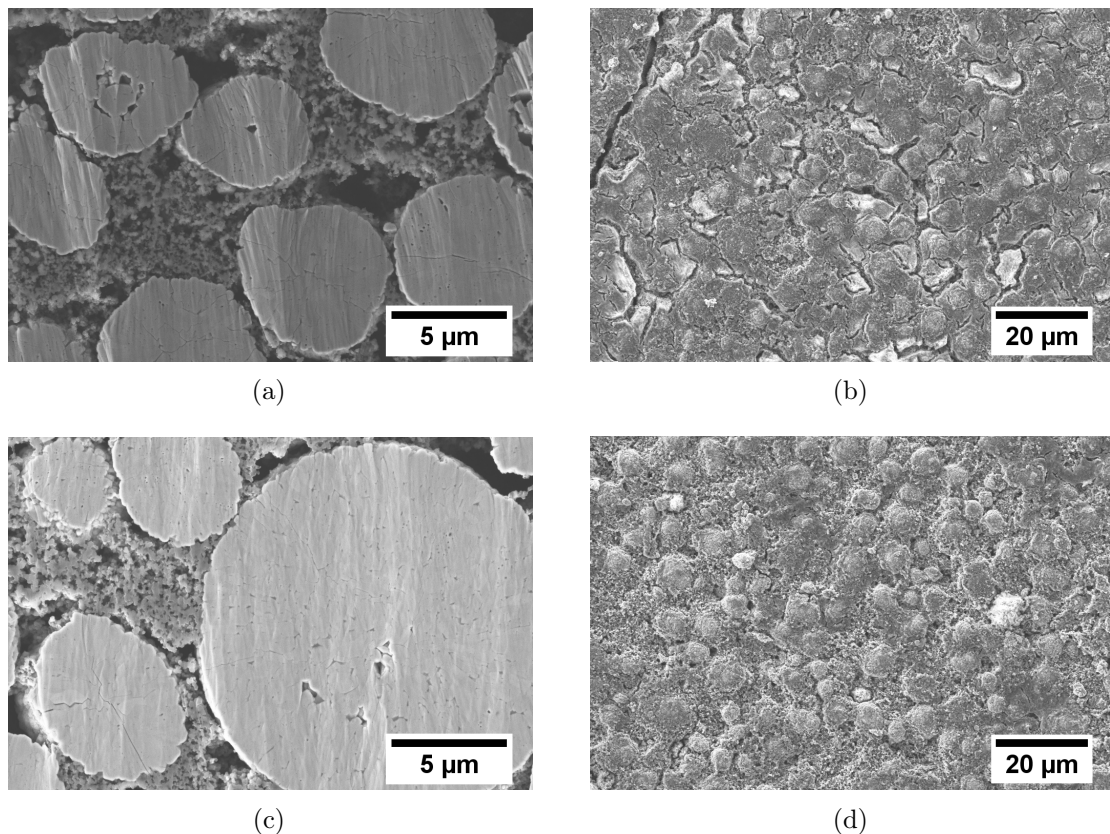


Abbildung 4.55.: REM-Aufnahmen der Oberfläche bei 1.000-facher Vergrößerung und des Querschnitts bei 3.000-facher Vergrößerung der Kathoden S3 (150 Zyklen) und S1 (20 Zyklen). (a) und (b) Aufnahmen der Kathode S3. (c) und (d) Aufnahmen der Kathode S1.

Der hier abgebildete Oberflächenfilm bedeckt nahezu die gesamte Kathodenoberfläche. An

einigen Stellen ist der Film eingerissen. Außerdem ist ein sehr tiefer Riss der Elektrode am linken oberen Bildrand (vgl. Abbildung 4.55(b)) zu erkennen. Auch auf der Oberfläche der Kathode S1 (vgl. Abbildung 4.55) sind bereits einige Ablagerungen vorhanden. Hierbei hat sich bislang jedoch noch kein flächendeckender Film gebildet. In den Querschnittsaufnahmen (vgl. Abbildung 4.55(a) und (c)) der Kathoden sind feine Partikelrisse erkennbar. Die Anzahl der Partikelrisse scheint mit zunehmendem Ladungsdurchsatz der Kathode zuzunehmen.

Die Ergebnisse der XRD-Messungen, die an den drei zyklisierten Kathoden S1-3 durchgeführt wurden, sind in Tabelle A.13 zusammengefasst. Der Kathoden-SoH nimmt erwartungsgemäß mit steigender Zyklenanzahl und folglich mit steigendem Ladungsdurchsatz ab. Bei den Gitterparametern a und c wurden hingegen keine Trends festgestellt. Der größte Wert des Gitterparameters c wurde mit $14,273 \text{ \AA}$ für die am stärksten gealterte Kathode ermittelt. Bei dieser Kathode kann nach Stiaszny et al. der Kapazitätsverlust zum Teil auf eine Herauslösung von Mangan-Ionen zurückgeführt werden^[8].

Einfluss der Spannungsgrenzenvariation

Um den Einfluss der Spannungsvariation zu ermitteln, wurden vier Zellen, jeweils mit 1C/1C für 50 Zyklen, zwischen unterschiedlichen Spannungsgrenzen zwischen 3,9 V und 4,5 V zyklisiert. Abbildung 4.56 zeigt die Auftragungen des Kathoden-SoH und der Entladekapazität für diese Zellen.

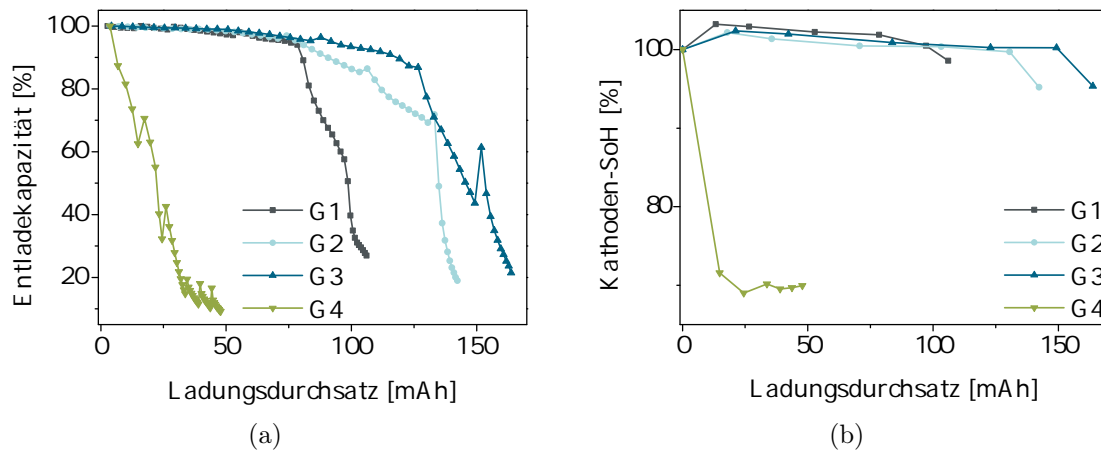


Abbildung 4.56.: (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.

Mit zunehmender Zyklenanzahl sinkt die Entladekapazität aller Kathoden dieser Reihe. Für die bis 4,5 V zyklisierte Kathode (G4) wurde ein starker Abfall der Entladekapazität direkt ab dem ersten Zyklus beobachtet. Auch bei den anderen Kathoden zeigt sich ein Kapazitätsabfall bei höheren Ladungsdurchsätzen. Bei welchem Ladungsdurchsatz der Abfall eintritt, hängt

dabei von der Spannungsgrenze ab. Auch in der Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz wird ein sprunghafter Kathoden-SoH-Abfall beobachtet. Bei der Kathode G4 liegt der Kathoden-SoH bereits nach fünf Zyklen bzw. einem Ladungsdurchsatz von nur 20 mAh bei etwa 60 %. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung wurde jedoch für diese Kathode keine weitere SoH-Abnahme festgestellt. Die Entladekapazität der Kathode war allerdings an diesem Punkt auf unter 10 % gefallen. Für die Kathoden G1-3 wurde eine Abnahme des Kathoden-SoHs um maximal 5 % bei deutlich höherem Ladungsdurchsatz beobachtet. Diese Ergebnisse lassen die Vermutung zu, dass eine Veränderung der Kathode stattfindet, wenn diese bis zu einer Spannungsgrenze von 4,5 V zyklisiert wird. Die Cyclovoltammogramme der Kathoden G1-3, die in Abbildung 4.57 dargestellt sind, unterscheiden sich aus diesem Grund auch stark von denen der Kathode G4.

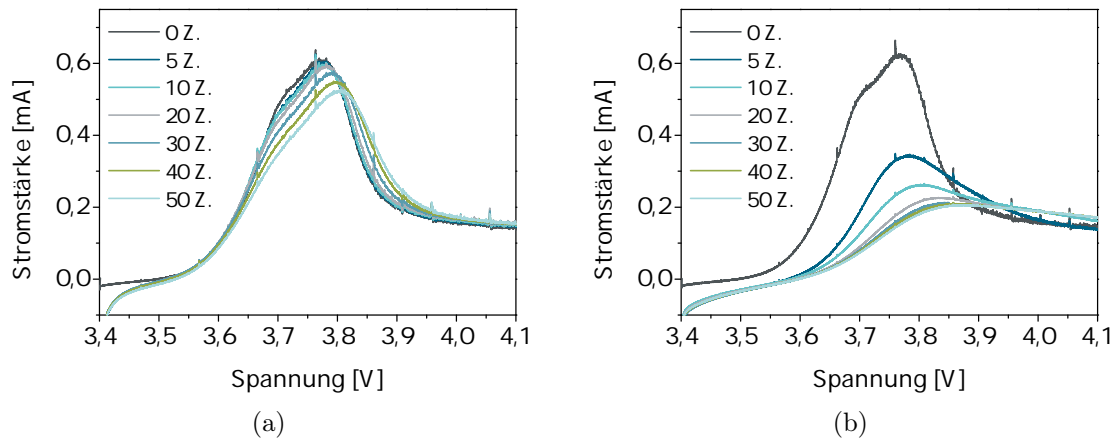


Abbildung 4.57.: Cyclovoltammogramme der Kathoden G1 (a) und G4 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.

In den CVs der Kathode G1 ist eine Peakhöhenverringering und damit auch der Peakfläche mit zunehmender Zyklenanzahl zu erkennen. Diese lässt sich auch hier wieder mit der beobachteten Kapazitätsabnahme erklären. Mit zunehmender Zyklenanzahl zeigt sich außerdem eine Verschiebung des Peaks zu höheren Spannungen. In den CVs der Kathode G4 ist eine starke Reduktion der Peakhöhe und -fläche sowie eine Veränderung der Peakform bereits nach fünf Zyklen feststellbar. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung sind die Unterschiede zwischen den CVs geringer. Es ist wahrscheinlich, dass sich auch bei der Kathode G4 ein Oberflächenfilm gebildet hat. Die REM-Aufnahme der Kathodenoberfläche (vgl. Abbildung 4.58(b)) bestätigt diese Annahme.

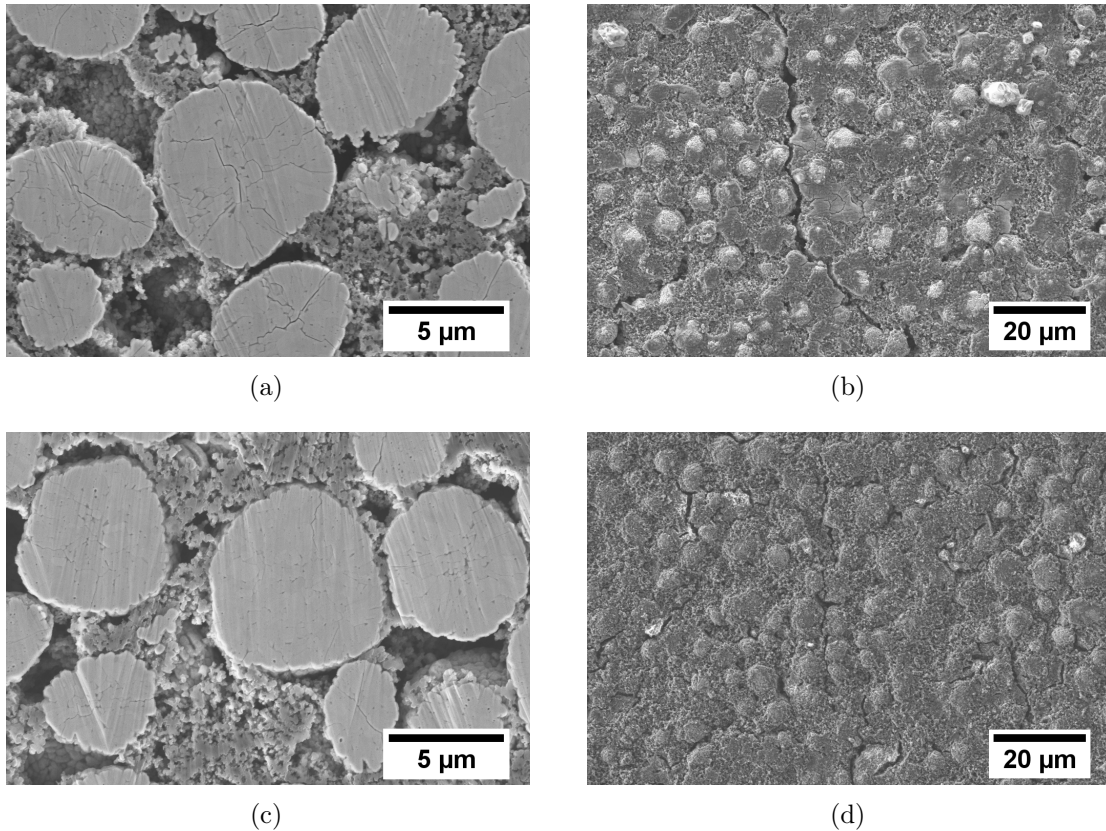


Abbildung 4.58.: REM-Aufnahmen der Oberfläche bei 1.000-facher Vergrößerung und des Querschnitts bei 3.000-facher Vergrößerung der Kathoden G1 (Zyklisierung bis 3,9 V) und G4 (Zyklisierung bis 4,5 V). (a) und (b) Aufnahmen der Kathode G4. (c) und (d) Aufnahmen der Kathode G1.

Zu dem sichtbaren Oberflächenfilm und weiteren Ablagerungen auf der Kathodenoberfläche, zieht sich ein Riss durch die gesamte Elektrode. Auch auf der Oberfläche der Kathode G1 (Abbildung 4.58(d)) und denen der anderen beiden Kathoden G2 und G3 sind in den REM-Aufnahmen geringfügige Ablagerungen zu erkennen. Die Querschnittsaufnahmen zeigen, dass die Rissanzahl und -tiefe zunimmt, sobald die obere Spannungsgrenze bei der Zyklisierung angehoben wird. Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen, da sich das Volumen der NMC-Partikel mit abnehmendem Lithiumgehalt und folglich zunehmender Spannung erhöht. Die durch Rietveld-Anpassung ermittelten Gitterparameter aus den röntgendiffraktometrischen Messungen für die Kathoden G1-G4 sind in Tabelle A.14 aufgeführt. Für die Kathoden G1-G3, die bis zu einer maximalen Spannungsgrenze von bis zu 4,3 V zyklisiert wurden, ergeben sich ähnliche Werte für beide Gitterparameter. Diese befinden sich in etwa im Bereich der Literaturwerte für NMC111 (PDF-Karte #00-056-0147). Für die Kathode G4 ergibt sich für den Gitterparameter c ein höherer und für den Gitterparameter a ein niedriger Wert. Es lässt sich vermuten, dass während der Zyklisierung Übergangsmetalle aus dem NMC herausgelöst wurden^[8]. Diese Vermutung wird auch durch die intensive Braunfärbung des aus der Zelle G4 entnommenen Separators bestätigt (vgl. Abbildung 4.63(b), oben).

Einfluss der Temperaturvariation

In dieser Reihe wurden insgesamt drei Kathoden untersucht, die mit 1C/1C bei 10 °C, 23 °C oder 45 °C zyklisiert wurden. Die Auftragung der Entladekapazität und des Kathoden-SoHs gegen den Ladungsdurchsatz sind in Abbildung 4.59 dargestellt.

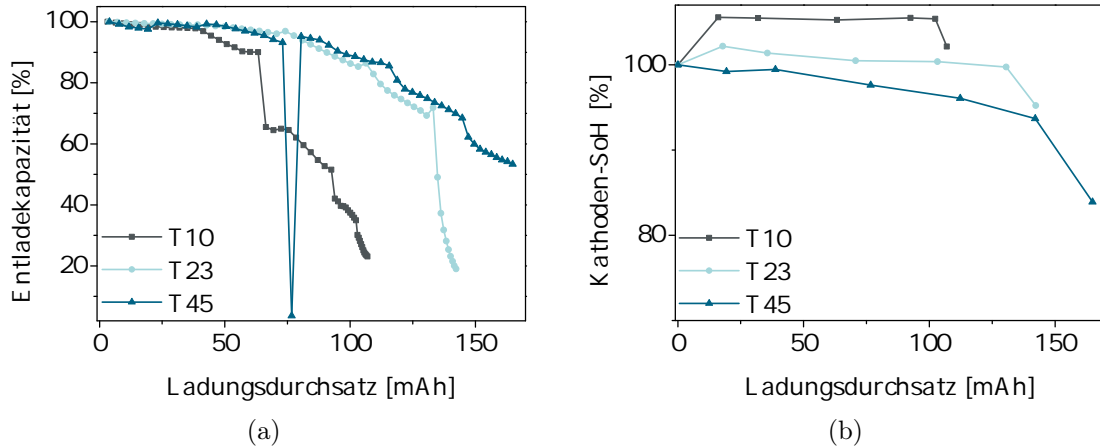


Abbildung 4.59.: (a) Auftragung der Entladekapazität gegen den Ladungsdurchsatz. Die Entladekapazität des 2. bis 50. Zyklus wurde auf die des ersten Zyklus bezogen. Der Ausreißer in der Kurve T45 kommt durch eine kurzzeitige Abschaltung des Messgerätes zustande. (b) Auftragung des Kathoden-SoH gegen den Ladungsdurchsatz. Der Kathoden-SoH ist das Verhältnis der vor der Zyklisierung bestimmten Zellkapazität und der aktuellen Zellkapazität.

Der Ladungsdurchsatz steigt während der ersten 50 Zyklen mit der Temperatur aufgrund der höheren Kathodenkapazität bei höheren Temperaturen an (vgl. Abschnitt 4.4.1). Für alle untersuchten Kathoden wird zu einem Ladungsdurchsatz von etwa 40 mAh eine sehr geringe Abnahme der Entladekapazität beobachtet. Bei höheren Ladungsdurchsätzen nimmt die Kapazität der Kathode T10 hingegen stark ab. Der Kapazitätsverlust der beiden anderen Kathoden steigt erst bei deutlich höheren Ladungsdurchsätzen überdurchschnittlich stark an. Bei der Betrachtung der Kathoden-SoHs (vgl. Abbildung 4.59(b)) zeigt sich, dass dieser bei der Kathode T10 auch nach 50 Zyklen noch bei über 100 % liegt. Nach 50 Zyklen liegt der Kathoden-SoH der Kathode T23 bei 95,2 %, der der Kathode T45 sogar bei 83,9 %.

Die Entwicklung des relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten während der Zyklisierung wurde mittels GITT untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung der Entwicklung des Lithium-Diffusionskoeffizienten während der Zyklisierung mittels GITT sind in Abbildung 4.60 gezeigt.

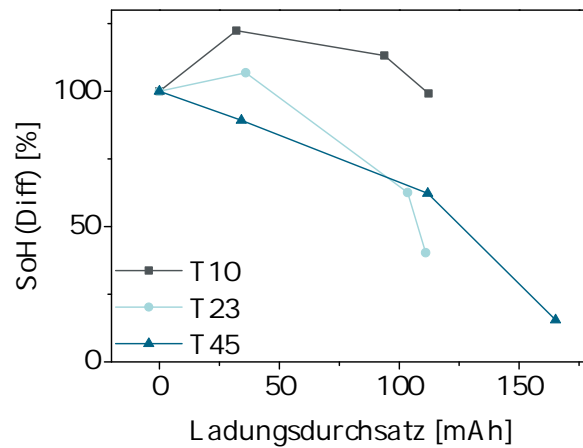


Abbildung 4.60.: Auftragung des SoH(Diff) gegen den Ladungsdurchsatz. Der SoH(Diff) gibt in diesem Fall das Verhältnis des vor der Zyklisierung ermittelten und des aktuellen relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten an.

Der relative Lithium-Diffusionskoeffizient der Kathode T10 steigt anfänglich, vermutlich aufgrund der besseren Elektrolytverteilung durch die Zyklisierung, auf etwa 120 % an. Auch bei der Kathode T23 wurde zunächst eine Zunahme des relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten beobachtet. Ab einem Ladungsdurchsatz von etwa 100 mAh ist schließlich eine starke Abnahme des relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten auf unter 50 % zu verzeichnen. Bei 45 °C nimmt der relative Lithium-Diffusionskoeffizient direkt von Beginn der Zyklisierung an und fällt während der 50 Zyklen auf 1/10 seines Ausgangswertes ab. Ab einer Temperatur von 23 °C scheint der abnehmende Lithium-Diffusionskoeffizient somit einer der Hauptalterungsfaktoren zu sein. Eine starke Abnahme der Lithium-Diffusionsgeschwindigkeit könnte beispielsweise durch die Bildung eines Oberflächenfilms oder verstärkte Partikelrissbildung bedingt sein. Diese Annahmen werden durch die vorliegenden REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.61) der Kathode T45 bestätigt.

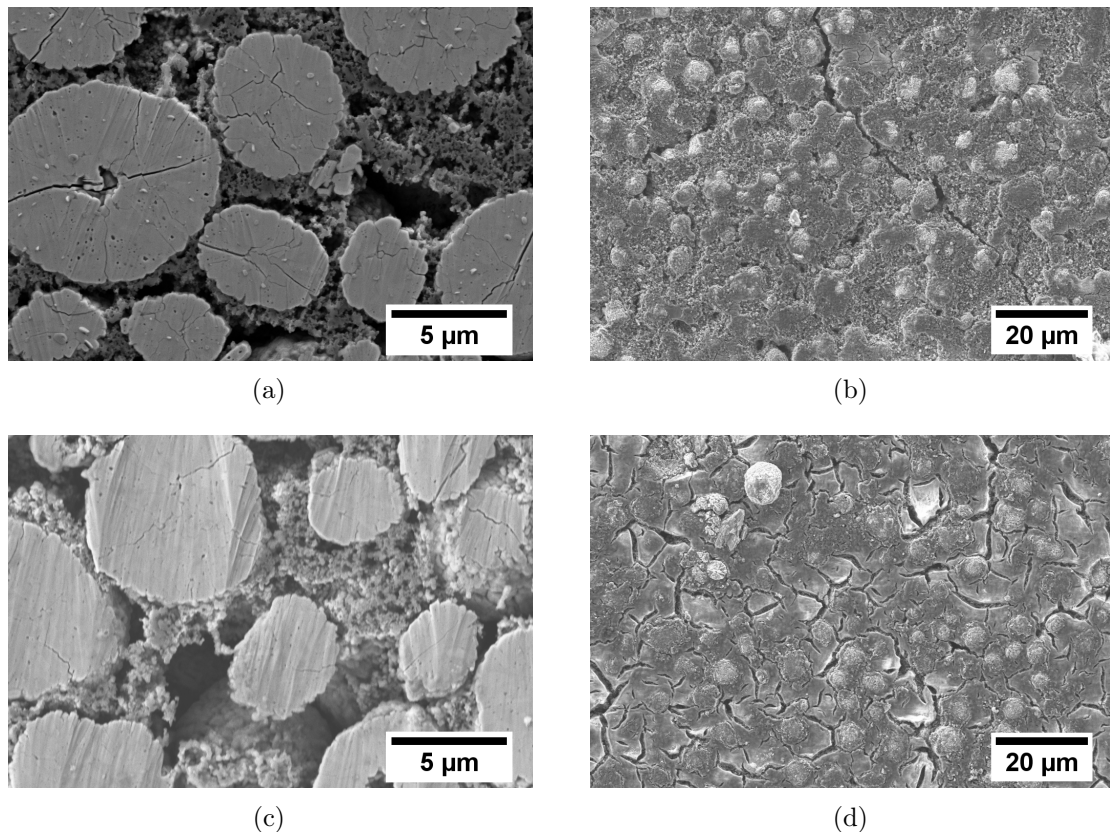


Abbildung 4.61.: REM-Aufnahmen der Oberfläche bei 1.000-facher Vergrößerung und des Querschnitts bei 3.000-facher Vergrößerung der Kathoden T10 und T45. (a) und (b) Aufnahmen der Kathode T45. (c) und (d) Aufnahmen der Kathode T10.

In der REM-Aufnahme der Kathode T45 sind deutlich mehr und deutlich tiefere Partikelrisse als bei der Kathode T10 zu erkennen. Zudem wurden bei beiden Kathoden Oberflächenfilme beobachtet, die sich jedoch in ihrer Morphologie unterscheiden. Der Oberflächenfilm der Kathode T45 ist etwas dichter und dünner und zeigt nur wenige Risse. Der Oberflächenfilm auf der Kathode T10 löst sich hingegen an einigen Stellen ab und scheint dichter zu sein. Inwiefern sich beide Filme auf die Lithium-Diffusionsgeschwindigkeit auswirken, lässt sich nur schwer beurteilen. Bei der Kathode T10 wurde keine Abnahme der Lithium-Diffusionsgeschwindigkeit festgestellt, bei der Kathode T45 nahm der relative Lithium-Diffusionskoeffizient hingegen um 90 % ab (vgl. Abbildung 4.60).

Der Einfluss der Temperatur zeigt sich ebenso deutlich im Vergleich der beiden Cyclovoltammogramme der Kathode T10 und T45 (vgl. Abbildung 4.62).

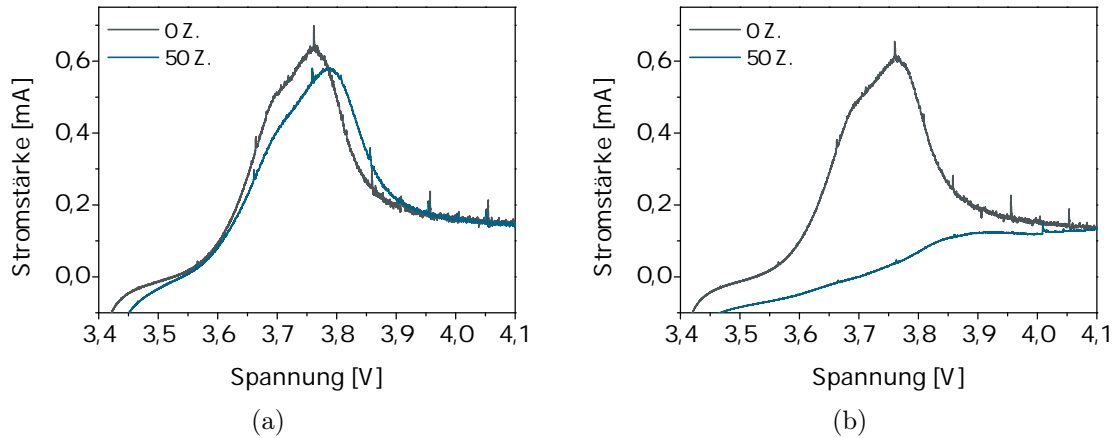


Abbildung 4.62.: Cyclovoltammogramme nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.) der Kathoden (a) T10 und (b) T45. Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.

Im Cyclovoltammogramm der Kathode T10 ist eine Verschiebung des Peaks zu größeren Spannungen sowie eine Abnahme der Peakhöhe und -fläche zu verzeichnen (vgl. Abbildung 4.62(a)). Das Cyclovoltammogramm der Kathode T45 weist hingegen keinen Peak mehr auf (vgl. Abbildung 4.62(b)). Hier ist lediglich eine geringe Erhebung bei etwa 3,85 V zu verzeichnen. Diese Beobachtung ist sehr überraschend, da allein die Abnahme des Kathoden-SoHs um etwa 40 % keine so starke Abnahme der Peakfläche und -höhe rechtfertigt. Möglicherweise könnte der stark verringerte Lithium-Diffusionskoeffizient einen Einfluss auf die Peakhöhe ausgeübt haben, da zwischen Peakstrom und Diffusionskoeffizient eine wurzelförmige Abhängigkeit besteht (Gleichung 4.2). Aus den Cyclovoltammogrammen lässt sich außerdem das Vorhandensein eines Oberflächenfilms auf der Kathode T45 ableiten. Der Film auf der Kathode T10, der auf der REM-Aufnahme 4.61(d) klar sichtbar ist, könnte beispielsweise auch durch unzureichendes Waschen nach der Zellöffnung hervorgerufen worden sein.

Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Kathoden T10, T23 und T45 sind in Tabelle A.15 aufgeführt. Die Gitterparameter a und c der bei 10 °C und 23 °C zyklisierten Kathoden sind nahezu identisch. Da die ermittelten Werte für den Gitterparameter c mit 14,225 Å relativ niedrig liegen, kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen Zellen kaum Übergangsmetallauflösung stattgefunden hat. Für die Kathode T45 hingegen wurde mit $c=14,353$ Å ein vergleichsweise hoher Wert für den Gitterparameter ermittelt. Eine Übergangsmetallauflösung mit steigender Temperatur ist daher anzunehmen. Auch der Separator dieser Zelle war nach dem Ende der Zyklisierung, möglicherweise durch Bildung von Braunstein, intensiv braun gefärbt (vgl. Abbildung 4.63(b), unten).

4.4.2. Diskussion der Ergebnisse der Zyklisierung von LZ-Kathodenmaterialien

Lieferzustandskathoden wurden bei einer Reihe von Bedingungen in Knopfzellen zyklisiert. Durch Variation der Lade- und Entladeraten konnte festgestellt werden, dass die Kathodenkapazität besonders bei hohen Laderaten stark abnimmt. Bei einigen Kathoden wurde eine Abnahme des Kathoden-SoH auf unter 40 % innerhalb von 50 Zyklen beobachtet. Zum Teil könnte diese Beobachtung auch durch die verwendete Ladestrategie der Zellen hervorgerufen worden sein. Die Zellen wurden zunächst galvanostatisch bis zu einer Zellspannung von 4,1 V geladen. Anschließend wurde die Zellspannung durch Anlegen eines variablen Stroms so lange gehalten, bis dieser auf einen Wert von unter $C/20$ abgefallen war. Die Zellen, deren Ladung mit einer hohen C-Rate erfolgte, wurden länger bei einer Zellspannung von 4,1 V nachgeladen. In der Literatur wurde bereits beschrieben, dass sich besonders die Zyklisierung bis zu hohen Spannungen schädigend auf die Kathode auswirkt^[51]. Somit könnte die verstärkte Alterung der mit hohen Laderaten zyklisierten Kathoden zum Teil auch durch die längere CV-Phase zustande gekommen sein. Die beschriebene Ladestrategie wurde so gewählt, um eine möglichst große Ähnlichkeit des Ladevorgangs zu dem von Batterien in elektrisch betriebenen Fahrzeugen zu erreichen. In diesen wird die Batterie mit einer hohen C-Rate bis zu einer bestimmten Spannung geladen und dann durch eine CV-Phase nachgeladen. Die Entladung während des Fahrens erfolgt dann diskontinuierlich, d.h. es wird nur zeitweise Ladung aus der Batterie entnommen.

An den mit hohen Laderaten betriebenen Zellen wurde das Auftreten mehrerer Alterungsphänomene identifiziert. Bei sämtlichen dieser Kathoden wurde eine Filmbildung auf der Kathodenoberfläche beobachtet. Diese Beobachtung wurde in den Cyclovoltammogrammen durch eine starke Änderung der Peakform deutlich. Der Oberflächenfilm führt wahrscheinlich zu einer starken Reduktion des Lithium-Diffusionskoeffizienten. Bei Kathoden, die mit niedrigen Laderaten betrieben wurden, wurde kein Oberflächenfilm beobachtet. In den Partikeln der schnellgeladenen Kathoden wurde eine minimal größere Anzahl an Rissen festgestellt. Insgesamt war die Rissanzahl und -tiefe bei den selbst zyklisierten Kathoden jedoch deutlich geringer als bei den vorgealterten - wahrscheinlich aufgrund der deutlich niedrigeren Zyklenanzahl. Bei den mit hohen C-Raten geladenen Kathoden zeigte sich außerdem eine starke Übergangsmetallauflösung, da mittels XRD verhältnismäßig hohe Werte für den Gitterparameter c bestimmt wurden. Diese Beobachtung könnte allerdings auch durch eine Degeneration der Lithium-Anode zustande gekommen sein, da der Gitterparameter c allgemein mit sinkendem Lithium-Gehalt in NMC steigt. Auf den Lithium-Anoden der schnell geladenen Kathoden war ein bräunlich-schwarzer Oberflächenfilm zu erkennen, durch welchen die Diffusion der Lithium-Ionen zur Anode stark verlangsamt worden sein könnte. Daraus wird auch deutlich, dass die Alterung der Kathode in Halbzellen nicht getrennt von der Alterung der anderen Zellkomponenten betrachtet werden kann. Es wären tiefergehende Untersuchungen der Alterung der Lithium-Anode in den Halbzellen notwendig, um einen Einfluss auf die Kathodenalterung

auszuschließen. Aufgrund der deutlich anderen Geometrie der Knopfzellen im Vergleich zu prismatischen Zellen lassen sich die an den Knopfzellen identifizierten Alterungsmechanismen wahrscheinlich nur zum Teil übertragen. Obwohl die bei der Knopfzell-Zyklisierung verwendeten C-Raten in etwa denen der prismatischen Zellen entsprachen, wurde ein deutlich schnellerer Abfall des Kathoden-SoH beobachtet.

Der Einfluss der oberen Spannungsgrenze sollte jedoch bei beiden Zelltypen vergleichbar sein. Es wurde festgestellt, dass es bei der Zyklisierung bis 4,5 V direkt zu einer Oberflächenfilmbildung und einer damit verbundenen starken Kapazitätsabnahme kommt. Zudem wurde bei dieser Kathode eine verstärkte Übergangsmetallauflösung beobachtet. Ein Anstieg der Übergangsmetallauflösung wurde auch bei höheren Temperaturen festgestellt. Zudem waren bei diesen Kathoden deutlich mehr Partikelrisse vorhanden, die zu einer starken Verringerung des Lithium-Diffusionskoeffizienten geführt haben.

Auf der Lithium-Anode scheint sich bei längerer Zyklisierung bzw. bei einer Zyklisierung mit hohen Laderaten ebenfalls ein Film zu bilden. Ein Foto verschiedener Lithium-Anoden nach der Zyklisierung zeigt Abbildung 4.63.

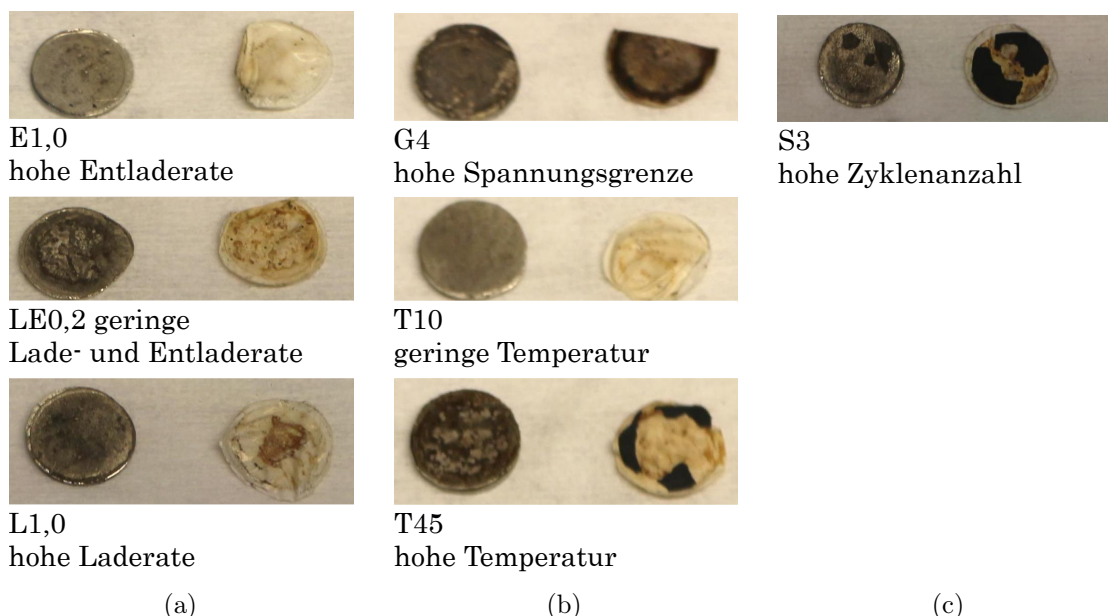


Abbildung 4.63.: Fotos verschiedener Knopfzellanoden und -separatoren nach der Zyklisierung. Die Lithiumanoden wurden den Zellen entnommen, die nicht während der Zyklisierung charakterisiert wurden. Bilder von oben nach unten der Zellen (a) E1,0, LE0,2 und L1,0. (b) G4, T10 und T45. (c) S3.

Eine merkliche Veränderung der Lithium-Oberfläche ist nur bei den Anoden der Zellen LE0,2 und LE1,0 zu beobachten. Der Film könnte Lithium-Diffusion während des Lade- und Entladevorgangs beträchtlich beeinflussen. Wird die Zelle nicht während der Zyklisierung charakterisiert, kann sich dieser Film immer weiter aufbauen bzw. verdichten. Dadurch wird die Lithium-Diffusion immer weiter verlangsamt, wodurch es nicht mehr möglich ist, die Kathode

vollständig zu laden oder zu entladen. Somit wird die Kathode in einem geringeren SoC-Bereich zyklisiert und altert dementsprechend langsamer. Wird die Zelle jedoch zwischendurch mit einer deutlich geringeren C-Rate charakterisiert, kann sich der Film nicht mehr in dem Maße ausbilden, wodurch die Zelle wieder in einem größeren SoC-Bereich zyklisiert werden kann und stärker altert.

Auf den Fotos ist zudem eine Verfärbung des normalerweise weißen Separators zu erkennen. Bei den braunen Ablagerungen könnte es sich um Mangandioxid handeln, welches durch die Übergangsmetallauflösung entstanden sein könnte. Möglicherweise sind auch im Anodenfilm Mangan-Ionen enthalten. Auch die XRD-Ergebnisse lassen vermuten, dass eine Übergangsmetallauflösung stattgefunden hat, da der Gitterparameter c einiger Kathoden im Vergleich zur Lieferzustandskathode um bis $0,1 \text{ \AA}$ zugenommen hat. Auch hier sind Unterschiede zwischen den Kathoden zu erkennen, die mit und ohne Zwischen-Charakterisierung zyklisiert wurden. Für die Kathoden L1,0 und L1,5, die mit Charakterisierung zyklisiert wurden, wurden sehr viel höhere Werte für c ermittelt. Allerdings wurde bei diesen Kathoden eine teilweise Ablösung des Kathodenmaterials vom Stromsammler beobachtet, wodurch aufgrund der sehr unregelmäßigen Oberfläche Fehler bei der XRD-Messung entstanden sein könnten.

Insgesamt konnten durch die Halbzell-Messungen einige weitere Erkenntnisse über die Alterung von NMC-Kathoden beispielsweise bei höheren Temperaturen und hohen Laderaten gesammelt werden. Die Ergebnisse können jedoch nicht direkt auf die Alterung des Kathodenmaterials in prismatischen Vollzellen übertragen werden, da deren Geometrie und deren Zellchemie abweicht.

4.4.3. Anoden

Graphitanoden aus automotiven Vollzellen

Lieferzustandsanoden aus automotiven Vollzellen wurden in Knopfzellen mit Lithium als Gegenelektrode unter Variation der C-Rate bei 10 °C zyklisiert, um mehr Informationen über den Einfluss der C-Rate auf die Alterung der Anoden bei niedrigen Temperaturen zu gewinnen und die Anodenalterung entkoppelt von der Kathodenalterung zu betrachten. In Abbildung 4.64 sind die Entladekapazitätsverläufe der Zyklisierung mit unterschiedlichen C-Raten der Lieferzustandsanode LZ3 dargestellt.

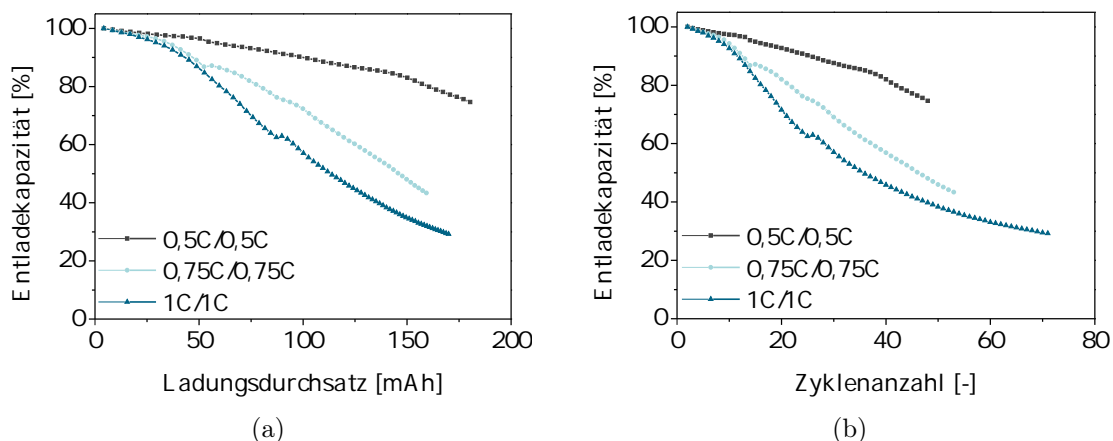


Abbildung 4.64.: Auftragung der Entladekapazitäten gemessen bei 10 °C gegen (a) den Ladungsdurchsatz der Lieferzustandsanoden LZ3 bei unterschiedlichen Lade- und Entladeraten. Der Ladungsdurchsatz ist die Summe der während der Entladevorgänge entnommenen Ladungsmengen. (b) die Zyklenanzahl der Lieferzustandsanoden LZ3 bei unterschiedlichen Lade- und Entladeraten.

Aus der Darstellung kann abgeleitet werden, dass mit steigender C-Rate die Lebensdauer der Anode stärker abnimmt. Die mit 1C/1C zyklisierte Anodenhalbzelle weist nach einem Ladungsdurchsatz von 150 mAh lediglich 35 % seiner Anfangskapazität auf. Die mit 0,5C/0,5C zyklisierte Anode liegt um 47 % darüber. Während diese Zelle durch eine langsamere Zyklisierung 48 Zyklen durchläuft, erreicht die 1C/1C zyklisierte Zelle 71 Zyklen. Der Grund für einen stärkeren Kapazitätsabfall bei höheren C-Raten könnte wie bereits im Abschnitt 4.3.1 beschrieben mit einem höheren Diffusionswiderstand zusammenhängen. Es wird deutlich, dass die Alterung durch die Zyklisierung mit hohen C-Raten nicht nur in einer Batterievollzelle, sondern auch in Halbzellen wiederzufinden ist. Für das Verständnis der Anodenalterung im Zusammenhang mit unterschiedlichen Elektrodenstrukturen wurden Anodenelektroden selbst angefertigt. Diese Kohlenstoffanoden bestehen aus unterschiedlichen Aktivmaterialien und zeigen unterschiedliches Zellverhalten.

Verschiedene Kohlenstoffanoden

Die Ergebnisse bei dem Vergleich verschiedener Kohlenstoffmaterialien (vgl. Tabelle 3.12) hinsichtlich unterschiedlicher Alterungsbedingungen werden in diesem Abschnitt dargestellt. Analysiert wurden fünf Kohlenstoff-Aktivmaterialien: Natürlicher und künstlich hergestellter Graphit, Soft- und Hard-Carbon sowie Graphen. Die Kohlenstoffe (mit Ausnahme von Graphit) wurden nach einer Rezeptur hergestellt (vgl. Abschnitt 3.5). Ziel war es, das Verhalten der Elektrode mit unterschiedlichen Aktivmaterialien zu untersuchen und Rückschlüsse auf das resultierende Alterungsverhalten zu ziehen. Die daraus resultierenden Erkenntnisse sollten auf das Alterungsverhalten von Anodenelektroden in automotiven Lithium-Ionen-Zellen bezogen werden. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse erfolgt im letzten Abschnitt (Abschnitt 5). Die Analyse der Zellen mit unterschiedlichen Aktivmaterialien erfolgt sowohl auf elektrochemischer Ebene (vgl. Abschnitt 3.8.1) als auch materialanalytisch (vgl. Abschnitt 3.8.2). Die Versuchsbedingungen der Alterungsversuche für diese Halbzellenanoden sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Die Ergebnisse der Formierung der hergestellten Kohlenstoffe zeigt Abbildung 4.65(a).

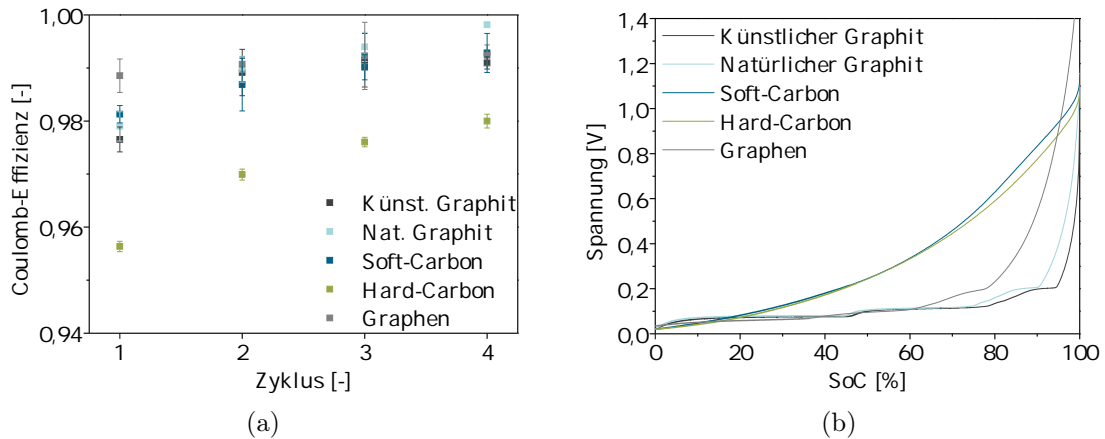


Abbildung 4.65.: (a) Auftragung der Coulomb-Effizienz bei der Formierung (b) Auftragung der Spannung gegen den SoC der jeweiligen Kohlenstoffmaterialien.

Dargestellt wird hier die Coulomb-Effizienz, berechnet über die Gleichung 2.6, über die vier bei der Formierung durchgeführten Zyklen. Die nach der Formierung erreichbare Kapazität wird anschließend als ein SoH von 100 % angenommen. Mit Ausnahme des Hard-Carbons lassen sich über die vier Zyklen Coulomb-Effizienzen von über 0,98 feststellen. Die höchste Coulomb-Effizienz wird beim natürlichen Graphit festgestellt. Je höher der Wert an 100 % kommt, desto mehr Ladung, die eingebracht wird, kann aus dem Material wieder entnommen werden. In den ersten Zyklen ist die Coulomb-Effizienz geringer. Die Ursache dafür liegt darin, dass während der Formierung ein Teil der Lithium-Ionen irreversibel mit den Elektroden reagiert und die erste SEI auf der Elektrodenoberfläche ausgebildet wird. Die Bestandteile dieser Deckschicht hängen von dem Elektrolyten ab. Für die weiterführenden Betrachtungen

innerhalb dieser Arbeit wird auf die Zusammensetzung der SEI nicht näher eingegangen. Die Formierung wurde mit einer geringen C-Rate von C/10 durchgeführt, um eine langsame und gleichmäßige Deckschichtbildung zu ermöglichen. Niedrige coulombsche Effizienzen wie die vom Hard-Carbon zeigen, dass der Formierungsprozess innerhalb der ersten vier Zyklen nicht abgeschlossen wurde und eventuelle oberflächliche Verunreinigungen auf der Elektrode dazu führen, dass der Formierungsprozess verlangsamt worden ist. Eine weitere Ursache könnte in der fehlenden Verdichtung der Partikel liegen. Die verwendeten Elektroden wurden ohne einen Kalandrierschritt in die Halbzellen verbaut.

In Abbildung 4.65(b) sind die Entladespannungsverläufe der unterschiedlichen Kohlenstoffe gegen den SoC der jeweiligen Kohlenstoffmaterialien dargestellt. Gemessen wurden diese Spannungsverläufe bei einer niedrigen C-Rate von C/20, um klare Spannungssprünge erkennen zu können. Diese sind als Indikation für die Interkalationsstufen des Graphits in dem künstlichen Graphit, dem natürlichen Graphit und auch in der Graphenelektrode erkennbar. Hard- und Soft-Carbon zeigen keine Auffälligkeiten in ihren Spannungsverläufen. Der Grund für die unterschiedlichen Einlagerungen der Lithium-Ionen in die unterschiedlichen Kohlenstoffgerüste wurde in Abschnitt 2.2.2 thematisiert. Die unterschiedlichen Insertionsprozesse der untersuchten Kohlenstoffe werden durch die Auftragung der gemessenen Cyclovoltammogramme verdeutlicht. Abbildung 4.66 zeigt die Vorwärts- und die Rückwärtsscans des dritten Zyklus für jedes untersuchte Aktivmaterial.

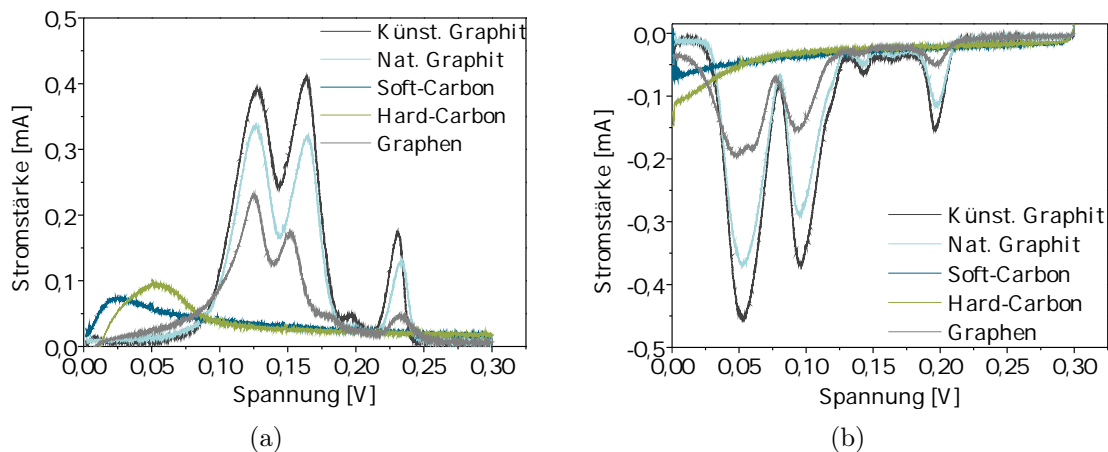


Abbildung 4.66.: Cyclovoltammogramme der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien des (a) Vorwärtsscans des 3. Zyklus (b) des Rückwärtsscans des 3. Zyklus.

Hierbei wird ersichtlich, dass innerhalb amorpher Kohlenstoffe keine stufenartige Einlagerung der Lithium-Ionen erfolgt. Aufgrund des Vorhandenseins eines Peaks in dem Spannungsbereich von 0,025 V für Soft-Carbon und bei 0,05 V für Hard-Carbon liegt nach Winter et al. die Vermutung nahe, dass in diesen Spannungsbereichen die meiste Deinterkalation der Lithium-Ionen für diese amorphen Kohlenstoffe erfolgt^[59]. Die Lithiuminterkalation erfolgt für beide Kohlenstoffmaterialien nahe 0 V. Die Höhe der Hysterese ist dabei proportional zum Was-

4. Ergebnisse und Diskussion

serstoffgehalt in dem Kohlenstoff^[59]. Nach Winter et al. wird das Lithium in der Nähe der Wasserstoffatome gebunden. Der Wasserstoff wird mit zunehmender Temperatur entfernt. Die hohe spezifische Kapazität der Materialien wird nach Entfernen der Wasserstoffatome erzielt und hängt von der Struktur der kohlenstoffhaltigen Materialien ab^[59]. Natürlicher, künstlicher Graphit und das untersuchte Graphen weisen alle die im Cyclovoltammogramm von Graphit typischen identifizierten Interkalationsstufen auf^[72]. Die Insertion erfolgt nach einem "staging Modell" in einem Potentialbereich zwischen 0,10 V und 0,25 V bis ein maximales Verhältnis von einem Lithium-Ion zu sechs Kohlenstoff-Atomen und somit eine Stöchiometrie von LiPF_6 erreicht ist. Bei Graphen ist eine höhere Stöchiometrie möglich, da das Lithium auch an den Ecken der Graphenschichten angebunden werden kann^[69]. Allerdings ist bei dem vorliegenden Graphen nicht davon auszugehen, dass es sich auch wirklich um reines Graphen handelt (also eine monoatomare Graphenschicht von 3-7 nm^[69,196]). Auch die Literatur erachtet es als eine Schwierigkeit monoatomare Graphenlagen vorliegen zu haben^[69]. Häufig handelt es sich hierbei um 10-20 übereinandergestapelte Graphenlagen, womit schon eine Graphitstruktur vorläge. Im Anhang in Abbildung A.8 ist der Formierungsvorgang für Hard-Carbon und Graphen mittels Cyclovoltammetrie dargestellt. Die Durchführung der Cyclovoltammetrie erfolgte mit der Fragestellung, ob sich der Formierungsprozess und die Einlagerung für diese unterschiedlichen Kohlenstoffe verändern würden. Zu erkennen ist, dass auch bei einer Formierung mittels Cyclovoltammetrie mit einer niedrigen Scangeschwindigkeit von $4 \mu\text{V s}^{-1}$ keine Veränderungen in der Lithium-Interkalation erfolgen. Die Einlagerung in das Graphit erfolgt stufenweise entgegen der Einlagerung in den amorphen Kohlenstoff^[65], mit der Folge, dass die Strombelastbarkeit amorpher Materialien wesentlich höher ist. Abbildung 4.67 bestätigt diese These.

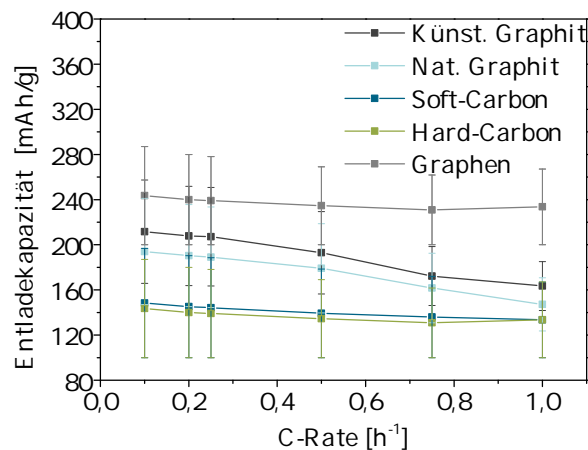


Abbildung 4.67.: Aufgetragen ist die Entladekapazität gegen die C-Rate für die verschiedenen Kohlenstoffmaterialien. Für die Berechnung wurde der vierte Wert der Entladekapazität verwendet.

In Abbildung 4.67 sind die Entladekapazitäten der jeweiligen Kohlenstoffmaterialien über die C-Rate dargestellt. Hierbei wird ersichtlich, dass die amorphen Kohlenstoffe (Hard- und

Soft-Carbon) eine höhere C-Ratenstabilität über den gesamten C-Raten-Messbereich als die anderen untersuchten Kohlenstoffmaterialien aufweisen. Die Reproduzierbarkeit in der C-Ratenstabilität wurde im Voraus sichergestellt. Natürlicher und künstlicher Graphit weisen dabei eine bei niedrigen C-Raten hohe Kapazität auf, die jedoch mit zunehmender C-Rate absinkt. Die erhöhte Abhängigkeit des Lithium-Diffusionskoeffizienten kommt hierbei zum Tragen^[75].

Abbildung 4.68 zeigt die Auftragung der Entladekapazitäten der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien gegen (a) den Ladungsdurchsatz und (b) der Zyklenanzahl beim Betrieb dieser Halbzellen.

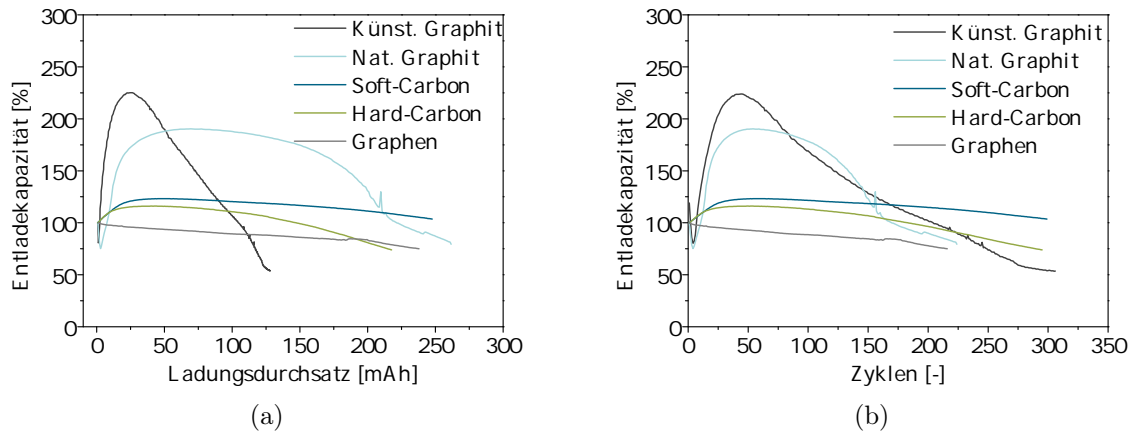


Abbildung 4.68.: (a) Auftragung der Entladekapazitäten verschiedener Kohlenstoffmaterialien gegen den Ladungsdurchsatz. Der Ladungsdurchsatz ist die Summe der während der Entladevorgänge entnommenen Ladungsmengen. (b) Auftragung der Entladekapazitäten verschiedener Kohlenstoffmaterialien gegen die Zyklenanzahl.

Die Skala für die Entladekapazität der einzelnen Materialien geht hierbei über 100 % hinaus, da für den Anfangswert der vierte Wert der ersten Kapazitätsmessung gesetzt worden ist, die Kapazität jedoch mit dem Betrieb für einige der Materialien noch höher gestiegen ist. Vermutlich erfolgte der Formierungsprozess für einige der Zellen nicht vollständig, sodass es innerhalb der ersten 50 Zyklen für alle Materialien bis auf Graphen zu einem Anstieg der Kapazität kam.

Über einen längeren Betrieb der Kohlenstoffhalbzellen lässt sich feststellen, dass die amorphen Kohlenstoffe eine bis zu einem Ladungsdurchsatz von 100 mAh konstante Entladekapazität von $\approx 120\%$ aufweisen. Anschließend fällt die Entladekapazität dieser Zellen bei Soft-Carbon leicht (mit einer Steigung von $-0,097$) und bei Hard-Carbon schneller (mit einer Steigung von $-0,22$) ab. Der Anstieg ist für alle Zellen im linearen Bereich berechnet worden. Die ersten Zyklen, die zu einer Kapazitätserhöhung führen, wurden demnach nicht mit einbezogen. Der Verlauf der Entladekapazität von Graphen als Aktivmaterial nimmt nur sehr gering ab (Kapazitätsabfall von 25 % mit einer Steigung von $-0,085$). Dies bedeutet, dass auch Graphen genauso wie die beiden amorphen Kohlenstoffe über eine hohe Zyklenstabilität verfügt. Aus

der Darstellung von Abbildung 4.68 lässt sich für den künstlichen und den natürlichen Graphit eine rasche Kapazitätsabnahme ableiten. Die Kapazität des künstlichen Graphits nimmt dabei mit einer Steigung von -1,72 ab und die des natürlichen Graphits mit -0,66. Die rasche Kapazitätsabnahme dieser Materialien könnte an dem Einbau in einer Halbzelle mit elementarem Lithium als Referenzelektrode liegen. Auch der nicht optimierte Herstellprozess und der fehlende Formierungsabschluss könnten ursächlich sein. Die höchste Kapazität liefern bei dem Vergleich der Zellen die Halbzellen mit dem künstlichen Graphit als Anodenmaterial. Als Erklärung für diese Tatsache kann Abbildung 4.69 herangezogen werden. Dargestellt sind hier der schematische Aufbau des natürlichen und des künstlichen Graphits am Stromsammler sowie die Einlagerungsmöglichkeit des Lithiums in beide Aktivmaterialien. Das natürliche Graphit besitzt eine Kristallinitätrichtung, wodurch die Lithium-Ionen von einer Seite in das Material eingelagert werden und über Diffusion in das Material weiter eindringen können. Das künstliche Graphit besitzt hingegen eine hohe Kristallinität und ermöglicht dadurch eine höhere Lithium-Absorption. Durch die unregelmäßige Struktur des künstlichen Graphits kann Lithium in jede mögliche Richtungen diffundieren^[197]. Somit werden höhere Kapazitäten erreicht.

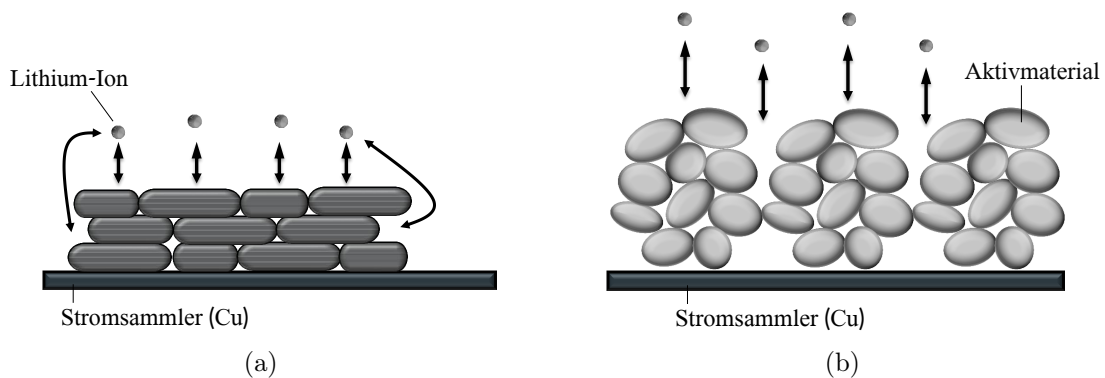


Abbildung 4.69.: Schematischer Aufbau des (a) natürlichen Graphits und (b) des künstlichen Graphits am Stromsammler und die Lithiumeinlagerungswege. Eigene Darstellung in Anlehnung an Hitachi Chemical^[197].

Materialanalyse Im Folgenden werden die Ergebnisse der Materialanalyse der Lieferzustandsmaterialien sowie der zyklisierten Kohlenstoffaktivmaterialien vorgestellt. Zunächst wurde sowohl das Pulver- als auch das Elektrodenmaterial mittels Rasterelektronenmikroskopie im Hinblick auf die Aggregatstruktur bzw. Morphologie untersucht. Die Ergebnisse sind im Anhang für die jeweiligen Kohlenstoffmaterialien in den Abbildungen 4.70 (für den künstlichen Graphit), 4.71 (für den natürlichen Graphit), 4.72 (für das Soft-Carbon), 4.73 (für das Hard-Carbon) und 4.74 (für das Graphen) dargestellt. Die REM-Aufnahme des künstlichen Graphits in Abbildung 4.70(a) zeigt unterschiedlich große Partikel, deren Größe zwischen 2-52 μm liegt.

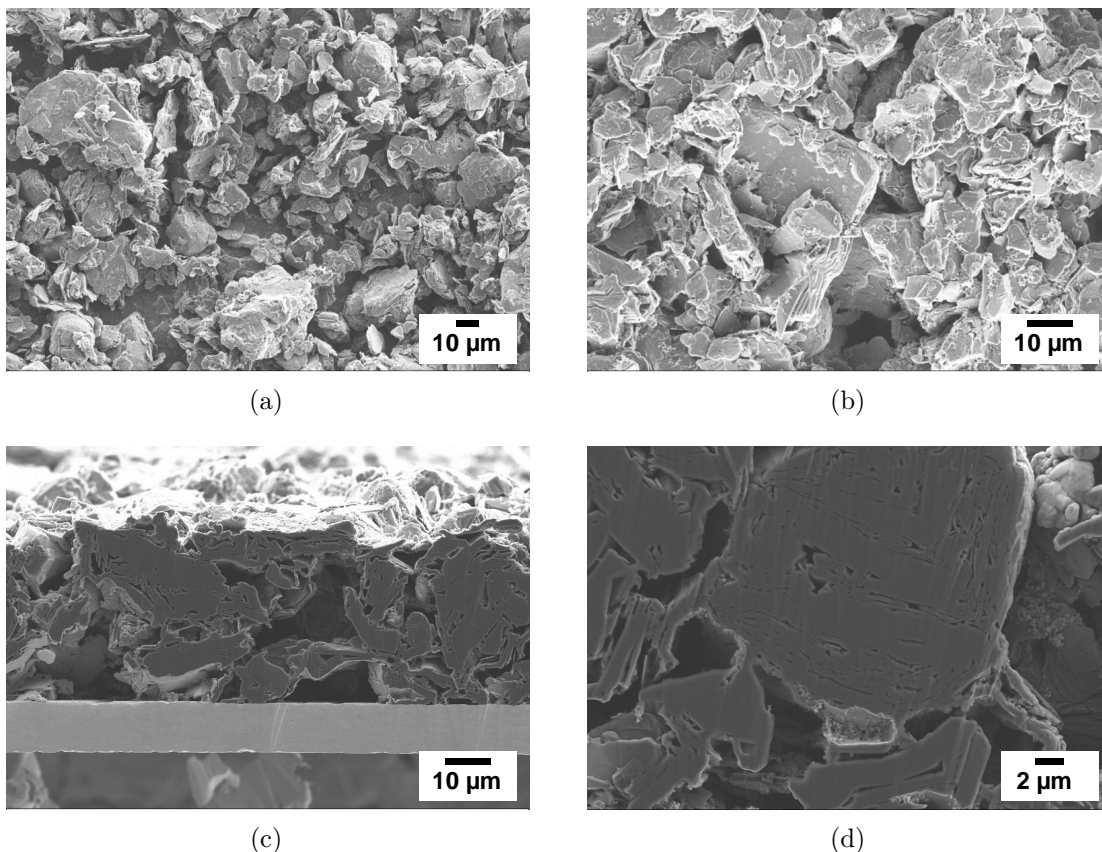


Abbildung 4.70.: REM-Aufnahmen des künstlichen Graphits der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.

Die Oberflächenaufnahme der Elektrode in 4.70(b) deutet aufgrund vieler Einkerbungen auf eine hohe vorhandene Rauigkeit hin. Die Querschnittsbilder in 4.70(c-d) ermöglichen die Abmessung der durchschnittlichen Elektrodendicke von $35 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$. Im Querschnitt sind die Partikel ca. $16 \mu\text{m}$ breit. Der geringe Binderanteil ist vereinzelt an einigen Stellen im Querschnitt zu sehen. Außerdem wird der graphitische Schichtaufbau in Abbildung 4.70(d) deutlich. Die Aufnahmen des natürlichen Graphits deuten in den ersten beiden Bildern der

Abbildung 4.71(a-b) bereits auf eine andere Kohlenstoffmorphologie hin.

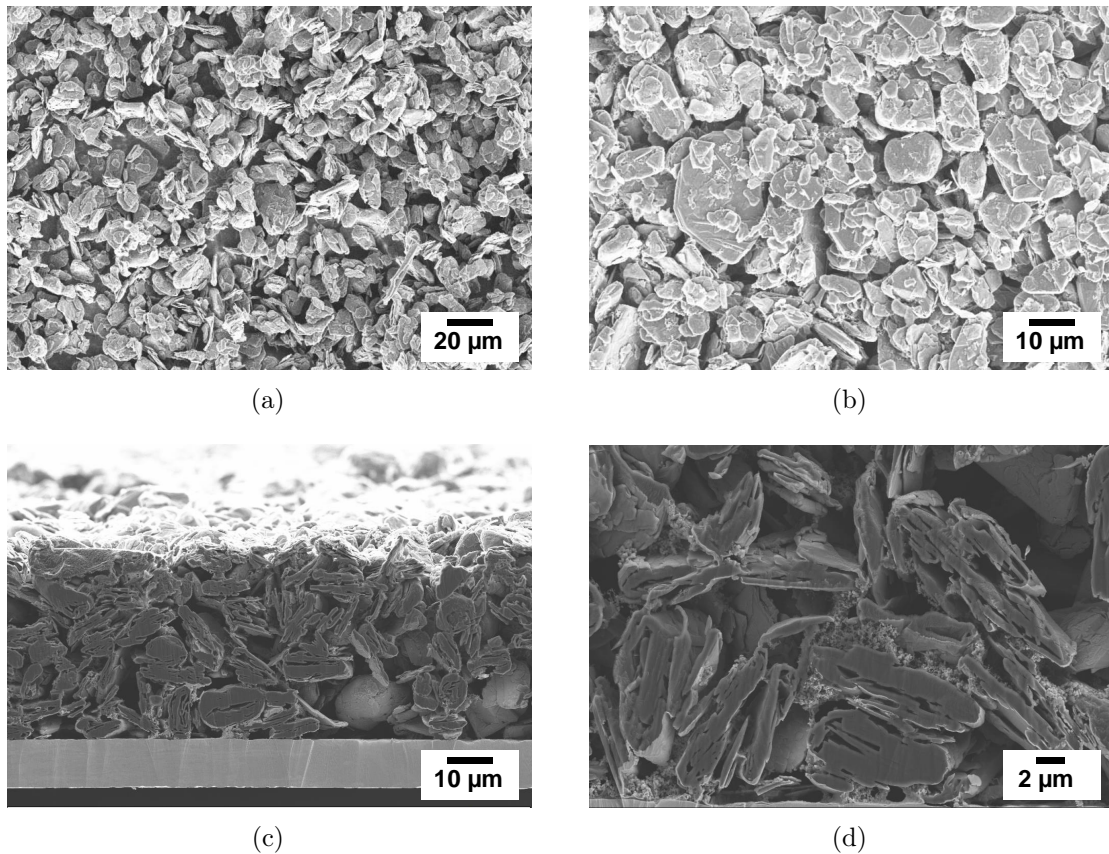


Abbildung 4.71.: REM-Aufnahmen des natürlichen Graphits der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.

Die Partikel sind rundlicher und ergeben eine glattere Elektrodenoberfläche, die in Abbildung 4.71(c) dargestellt ist. Die Ausrichtung der Partikel ist zwar nicht eindeutig, so wie es schematisch in Abbildung 4.69(a) dargestellt ist, dennoch ist eine bessere Ordnung als im künstlichen Graphit vorhanden. Die Elektrodendicke des natürlichen Graphits beläuft sich auf durchschnittlich 46 µm. Die Partikel haben dabei einen Durchmesser zwischen 5-16 µm, sind dicht gepackt und zeigen lamellenartige Zusammenschlüsse.

Die Analyse der REM-Aufnahmen der beiden amorphen Kohlenstoffmaterialien ermöglicht die Feststellung einer inhomogeneren Partikelverteilung des Soft-Carbon (vgl. Abbildung 4.72(a-b)) im Vergleich zum Hard-Carbon.

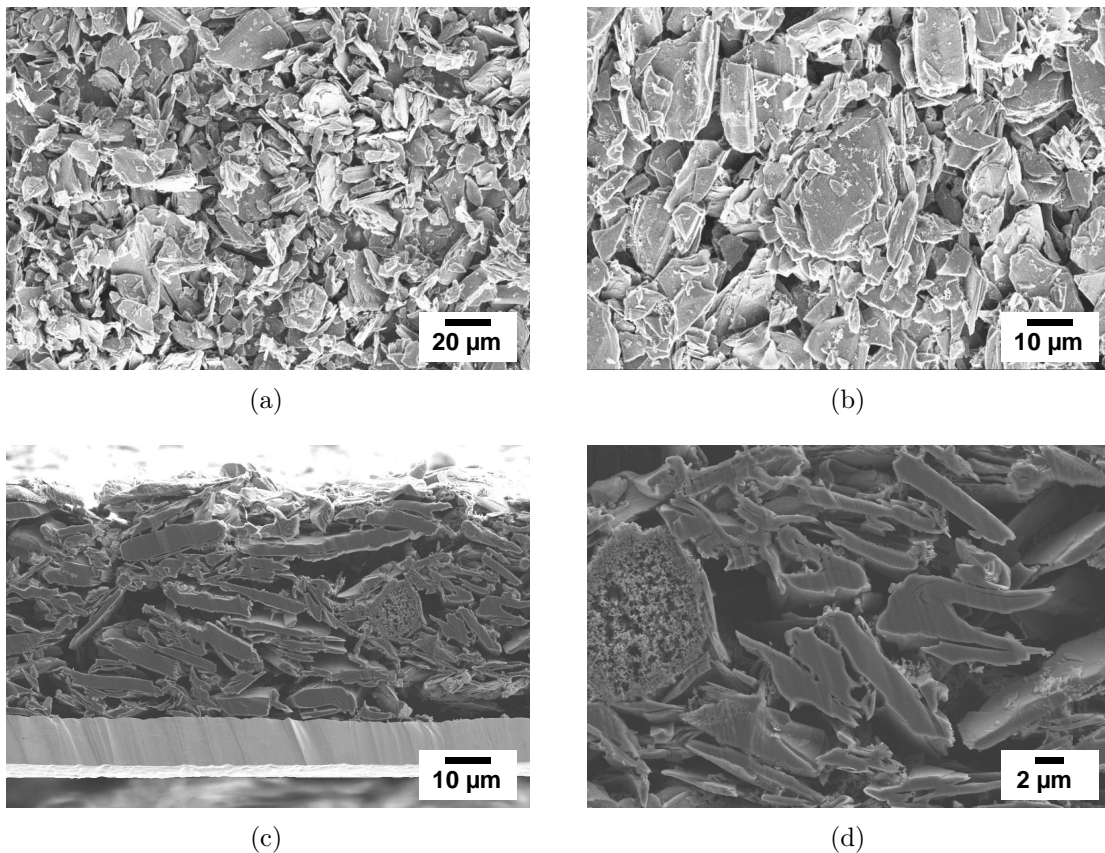


Abbildung 4.72.: REM-Aufnahmen des Soft-Carbons der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.

Die Querschnittsaufnahmen in 4.72(c-d) des Soft-Carbons sowie 4.73(c-d) des Hard-Carbons zeigen Partikel, die keinerlei Schichtstrukturen aufweisen. Die Elektrodendicke des Soft-Carbon liegt zwischen 40-50 μm .

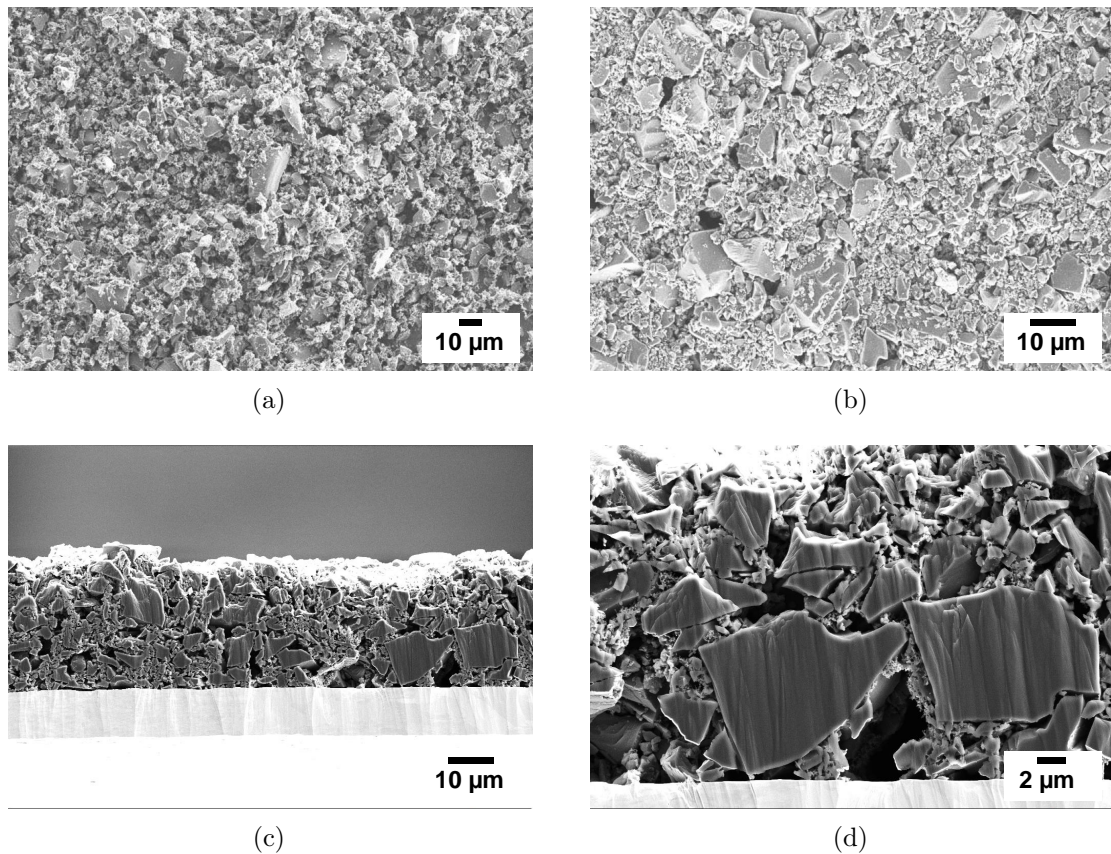


Abbildung 4.73.: REM-Aufnahmen des Hard-Carbons der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) der Elektrode bei einer 1.000-fachen Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 3.000-facher Vergrößerung.

Die Partikel haben dabei einen Durchmesser in Längsrichtung zwischen 9-36 μm. Die Elektrodendicke des Hard-Carbon beträgt im Durchschnitt 28 μm. Die Partikel variieren stark in ihrer Größe. Es sind viele kleine < 1 μm und einige große Partikel von ca. 12 μm vorhanden.

Die REM-Aufnahme des Graphens in 4.74(b) zeigt flockenartige Partikel, die eine spröde Elektrodenoberfläche bilden.

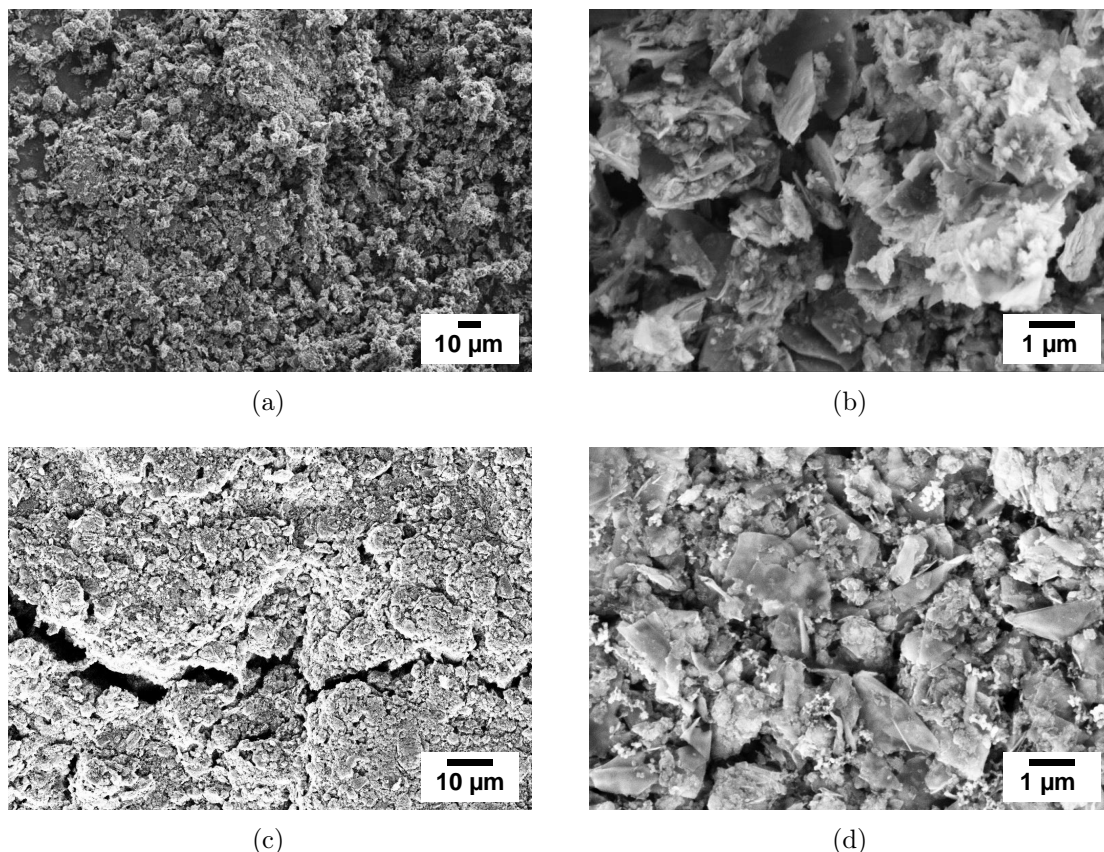


Abbildung 4.74.: REM-Aufnahmen des Graphenmaterials der Oberfläche (a) der Pulverprobe bei einer 500-fachen Vergrößerung und (b) 10.000-facher Vergrößerung. Querschnittsaufnahmen derselben Elektrode bei (c) 1.000-facher und (d) 10.000-facher Vergrößerung.

Bereits vor dem Betrieb sind vereinzelt Risse auf der Elektrodenoberfläche (vgl. Abbildung 4.74(c)) ersichtlich. Die bereits vorher beschriebene Vermutung, dass es sich bei diesem Material nicht um reines Graphen handelt, bestätigen auch die REM-Aufnahmen. Abbildung 4.74(d) deutet stark auf einen expandierten Graphit hin^[198]. Expandierter Graphit oder auch Blähgraphit genannt, entsteht durch Schnellaufheizung von Graphit-Einlagerungsverbindungen (wie z.B. Graphit-Hydrogensulfat) aus Flocken mit relativ großem Durchmesser. Die verdampften Einlagerungsverbindungen trennen die Graphitschichten auf, sodass das neue Graphitprodukt eine ziehharmonika-ähnliche Form annimmt^[199]. Als solches Material, hier weiterhin bezeichnet als "Graphen", für den Einsatz in Elektroden scheint es als Aktivmaterial nicht geeignet zu sein. Eventuell könnte es einen Nutzen als Leitadditiv haben.

Die Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Materialien mittels Stickstoffadsorptionsmessung ist in Abbildung 4.75 dargestellt.

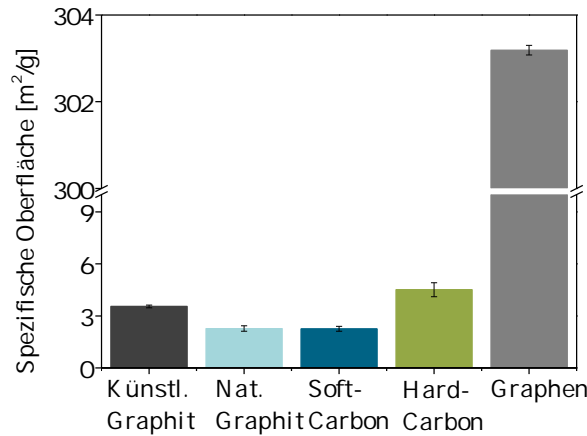


Abbildung 4.75.: Angabe der spezifischen Oberfläche in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ aus der Stickstoffadsorptionsmessung der untersuchten reinen Kohlenstoffpulverproben.

Aus der Abbildung 4.75 und der Tabelle A.16 lässt sich ableiten, dass die höchste spez. Oberfläche mit $303,19 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ Graphen aufweist. BET-Oberflächen von $100\text{--}400 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ erlauben laut Literatur hohe Kapazitäten auch bei hohen Strömen, bei denen weniger leitfähige Aktivkohlematerialien versagen^[155]. Vergleicht man die BET-Oberfläche der amorphen Kohlenstoffmaterialien, so liegt die des Hard-Carbons mit $1,29 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ über der des Soft-Carbons. Zieht man die Erkenntnisse aus den REM-Aufnahmen dieser Materialien hinzu, wird nicht erklärt, wieso die Elektrodenoberfläche des Hard-Carbons homogener verteilt ist als die des Soft-Carbons. Vergleicht man jedoch die BET-Oberflächen des natürlichen Graphits ($2,27 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) mit denen des künstlichen Graphits ($3,55 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), kann diese höhere spezifische Oberfläche die inhomogene Verteilung des Graphitelektrode in Abbildung 4.70(c) erklären. Der in der Theorie dargestellte schematische Aufbau der unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien in Abbildung 2.4 veranschaulicht die gewonnenen BET-Oberflächen. Bei der direkten Verwendung von Kohlenstoffen mit einer hohen BET-Oberfläche als Elektrodenmaterial, ist laut Park eine verstärkte Elektrolytzersetzung zu erwarten^[22]. Die Zyklisierung dieser Elektroden hat diesen Verdacht in diesen Versuchen jedoch nicht bestätigt (vgl. Abbildung 4.68).

Die Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die einzelnen Kohlenstoffmaterialien sind in Abbildung A.9 und in der Tabelle A.17 dargestellt. Die Raman-Spektren wurden für die einzelnen Elektroden jeweils vor Beginn und nach Beendigung der Zyklisierung mittels eines $632,8 \text{ nm}$ Lasers aufgenommen. Für die Anoden mit künstlichem Graphit und Hard-Carbon als Aktivmaterial wurde ein zusätzliches Spektrum nach 200 Zyklen aufgenommen. Für die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit wurde jedes Spektrum zwei Mal aufgenommen. Die D-Bandenpeaks aller gemessenen Spektren liegen zwischen 1325 cm^{-1} und 1335 cm^{-1} . Die G-Bandenpeaks liegen dabei zwischen 1577 cm^{-1} und 1598 cm^{-1} . Die Raman-Spektren des künstlichen Graphits zeichnen sich durch einen flachen D-Bandenpeak und einen scharfen

G-Bandenpeak aus. Die Intensitäten der beiden Peaks sind unterschiedlich, sodass relativ hohe I_G/I_D -Bandenverhältnisse (unbehandelt $I_G/I_D=7,4$) resultieren (vgl. Abbildung 4.68(a)). Die Peaks im natürlichen Graphit sind verhältnismäßig zum künstlichen Graphit eher breiter. Die beiden Peaks verfügen über ähnlich stark ausgebildete Intensitäten (unbehandelt $I_G/I_D=1,1$) (vgl. Abbildung 4.68(d)). Soft- und Hard-Carbon besitzen breite D- und G-Bandenpeaks von einer ähnlichen Intensität. Es resultieren I_G/I_D -Verhältnisse nahe 1 (vgl. Abbildung 4.68(f-j)). "Graphen" zeichnet sich durch scharfe Peaks aus (vgl. Abbildung 4.68(k)). Alle Spektren (mit Ausnahme des Graphens), die nach dem Betrieb der Anoden aufgenommen worden sind, enthalten einen Peak bei ca. 1088 cm^{-1} . Hierbei kann es sich um Komponenten der SEI, wie Polyphosphate oder Polycarbonate, handeln. Da sich dieser Peak über alle Spektren erstreckt, könnte es sich um eine homogen ausgebildete SEI handeln. Die Analyse der Raman-Spektren und den daraus resultierenden I_G/I_D -Bandenverhältnissen ermöglicht eine Aussage über die Kristallinität der Elektrode. Je niedriger das I_G/I_D -Bandenverhältnis, desto amorpher ist die Elektrode^[192]. Das I_G/I_D -Bandenverhältnis zeigt sich in der Zyklusstabilität der Kohlenstoffe. Mit steigender Zyklenanzahl nimmt das I_G/I_D -Bandenverhältnis ab. Die Elektrode aus künstlichem Graphit verliert nach einem Ladungsdurchsatz von 125 mAh ca. 44 % seiner Kristallinität. Bleibt die Elektrode dagegen strukturell unverändert (vgl. Soft- und Hard-Carbon in Abbildung A.9(f-j)), ist die Kohlenstoffelektrode zyklusstabil (vgl. Abbildung 4.68). Mit dem Vergleich der Raman-Spektren und den daraus resultierenden I_G/I_D -Bandenverhältnissen konnte eine Korrelation zwischen der Kristallinität und der C-Ratenstabilität hergestellt werden. Je niedriger der Ordnungsgrad der Elektrode, desto höher ist die C-Ratenfähigkeit. Abbildung 4.76 fasst die diskutierten Ergebnisse für die amorphen Kohlenstoffe und Graphit zusammen.

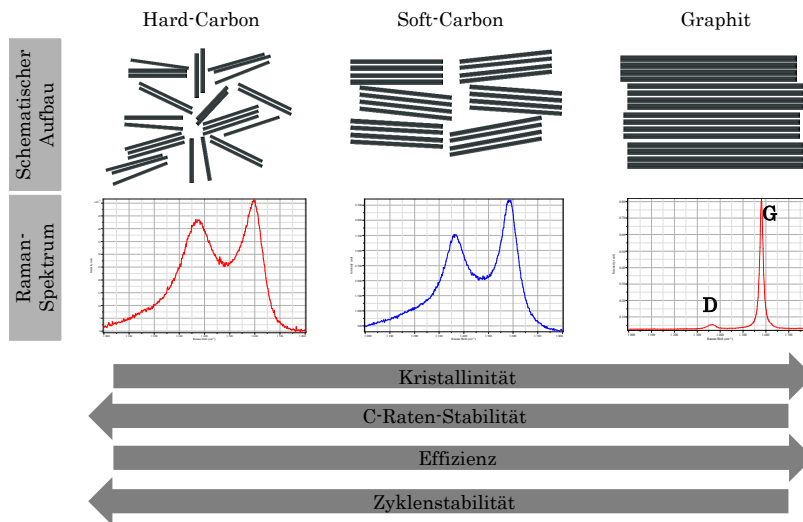


Abbildung 4.76.: Darstellung der unterschiedlichen Kohlenstoffarten im Hinblick der schematischen Struktur, des resultierenden Raman-Spektrums und der C-Ratenstabilität. Eigene Darstellung in Anlehnung der schematischen Struktur an Nishi^[52] sowie Daniel und Besenhard^[53]

4. Ergebnisse und Diskussion

Dargestellt ist der schematische Aufbau der drei verglichenen Kohlenstoffmaterialien mit den dazugehörigen Raman-Spektren und den resultierenden Eigenschaften. Je höher die Kristallinität der Materialien, desto höher die Effizienz der Anode. Gleichzeitig steigt die C-Raten- und Zyklenstabilität mit sinkender Kristallinität der Elektrode.

Die Ergebnisse der Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskopischen (FE-TEM) - Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt. Die Methodik wurde zur Struktur und Ordnungsgrad- Untersuchungen und als eine Validierungsmethode für die Raman-Messungen verwendet. Das Probenmaterial wurde auf dem Carbonfilm des TEM-Grids vorwiegend flach ausgebreitet und in Bereichen analysiert, wo es nicht auf diesem auflag. Bei der Analyse von Kohlenstoffmaterialien geht aus den Ergebnissen hervor, dass es sich bei allen untersuchten Elektroden um ein kohlenstoffhaltiges Probenmaterial handelte, welches bezogen auf die chemische Zusammensetzung (Kohlenstoff) homogen war. Diese Tatsache lässt sich aus den jeweiligen energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS)-Elementenverteilungsbildern in Abbildung 4.77 ableiten.

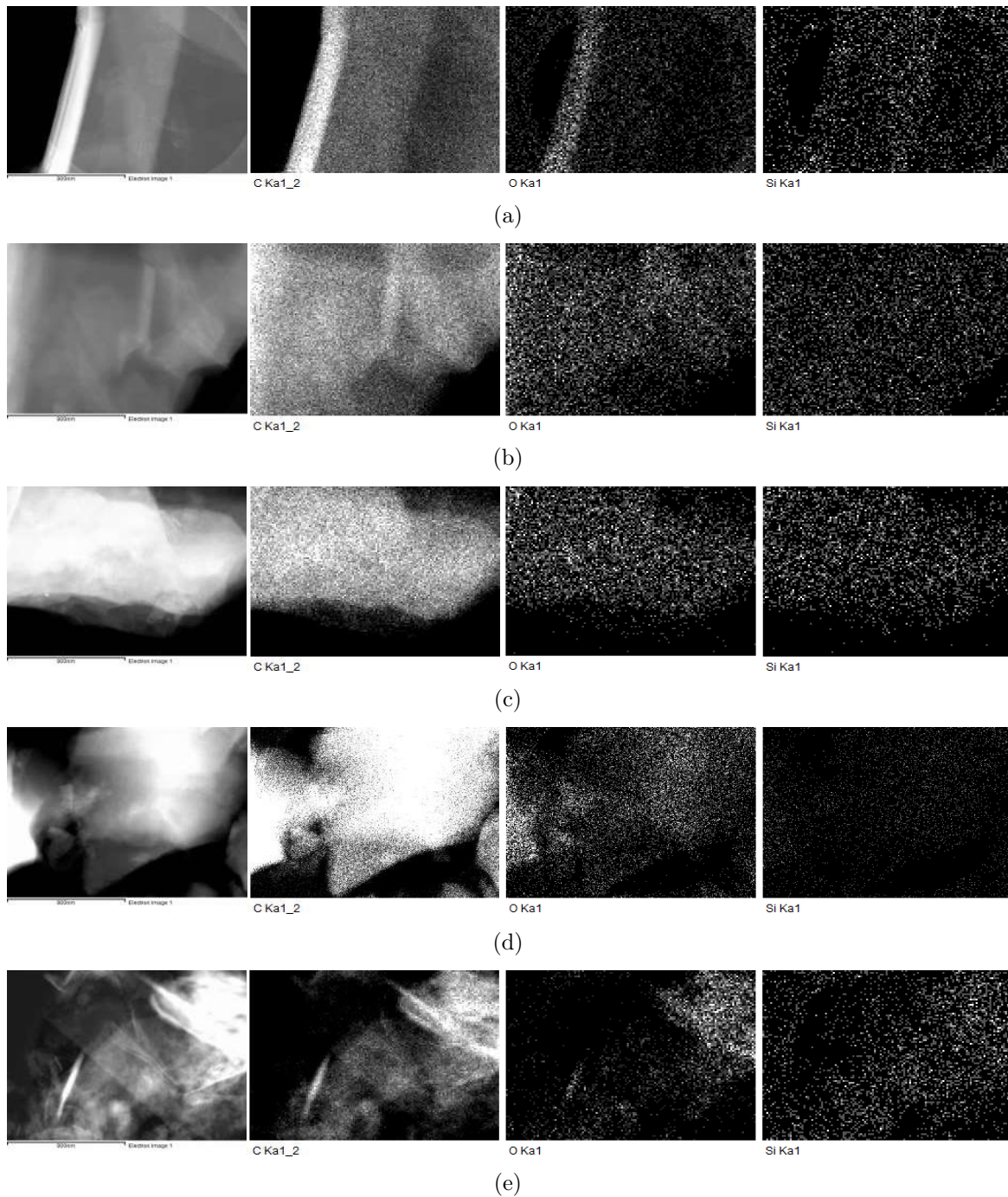


Abbildung 4.77.: EDXS-Elementenverteilungsbilder des (a) künstlichen Graphits (b) natürlichen Graphits (c) Soft-Carbon (d) Hard-Carbon und (e) Graphens. Erklärung der Bilder von links nach rechts: 1. Analysebereich, 2. Kohlenstoffdetektion, 3. Sauerstoffdetektion, 4. Siliciumdetektion (Verunreinigung auf der Elektrode).

4. *Ergebnisse und Diskussion*

Die Elementverteilungen gaben die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Probenmaterials wieder. So wurden die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen. Vermutlich wurde das Element Silicium aufgrund leichter Verunreinigungen gefunden. Der kristalline Charakter der Kohlenstoffmaterialien wurde anhand von Feinbereichselektronenbeugung (SAED) sowie in TEM-Hochauflösungsaufnahmen (HRTEM) nachgewiesen.

Die HRTEM-Hellfeld Aufnahme auf dem ersten Bild der Abbildung 4.78(a) zeigt die Netzebenen-scharen der einzelnen Graphitlagen des künstlichen Graphits.

4.4. Zyklisierung von Lieferzustandsmaterialien

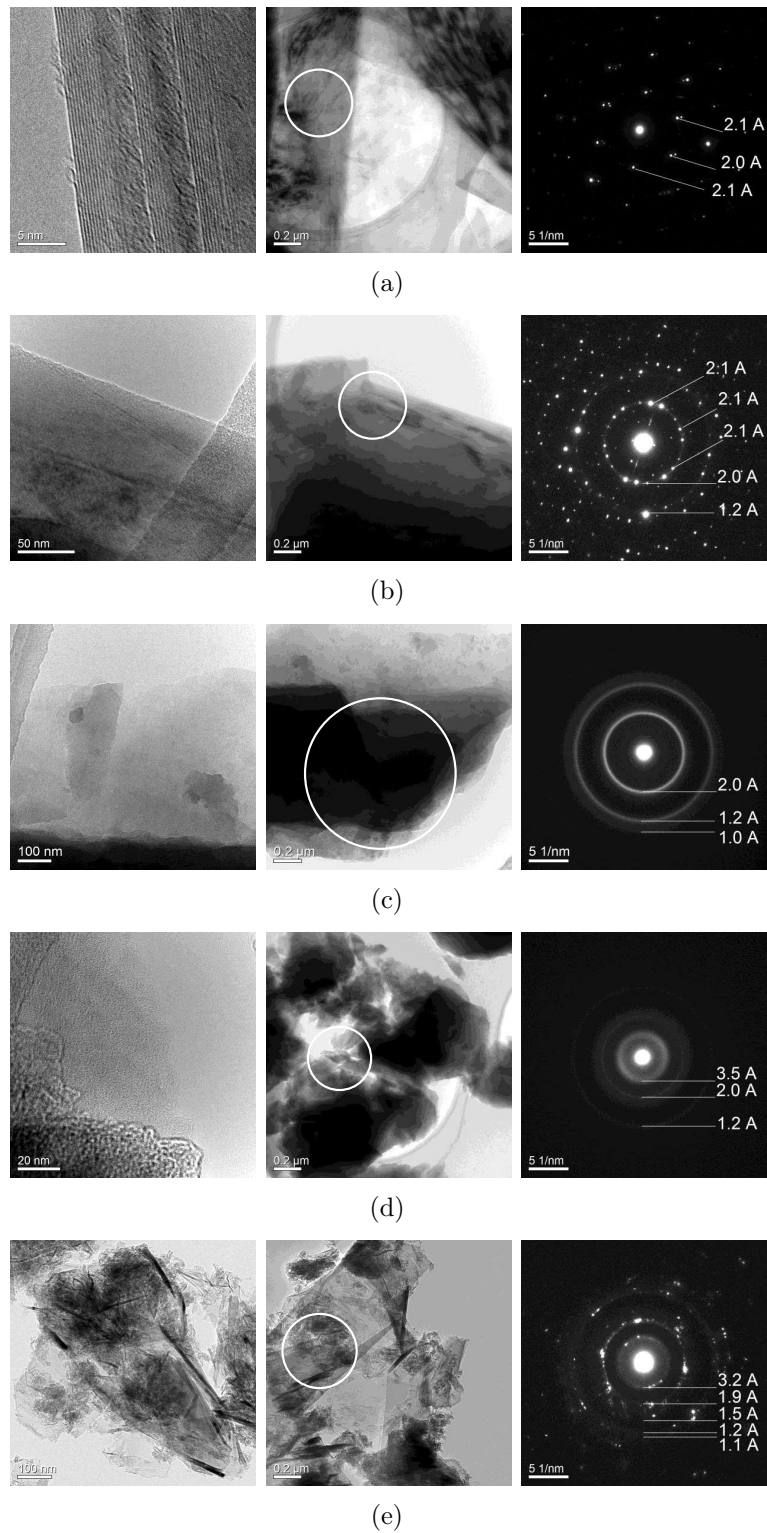


Abbildung 4.78.: TEM-Hellfeldaufnahmen (linkes 1. und 2. mittleres Bild) sowie Feinbereichselektronenbeugung (SAED) (3. rechtes Bild) des (a) künstlichen Graphits (b) natürlichen Graphits (c) Soft-Carbon (d) Hard-Carbon und (e) des Graphens.

4. Ergebnisse und Diskussion

In den beiden darauffolgenden Bildern derselben Abbildung ist die Markierung gekennzeichnet aus denen die Beugungsinformationen stammen. In der SAED-Abbildung (rechtes Bild aus Abbildung 4.78(a)) ist das signifikante Beugungsmuster für Graphit zu sehen, das durch die einzelnen diskreten Reflexe gebildet wird. Die hohe Kristallinität des künstlichen Graphits wird in Abbildung 4.79 deutlich.

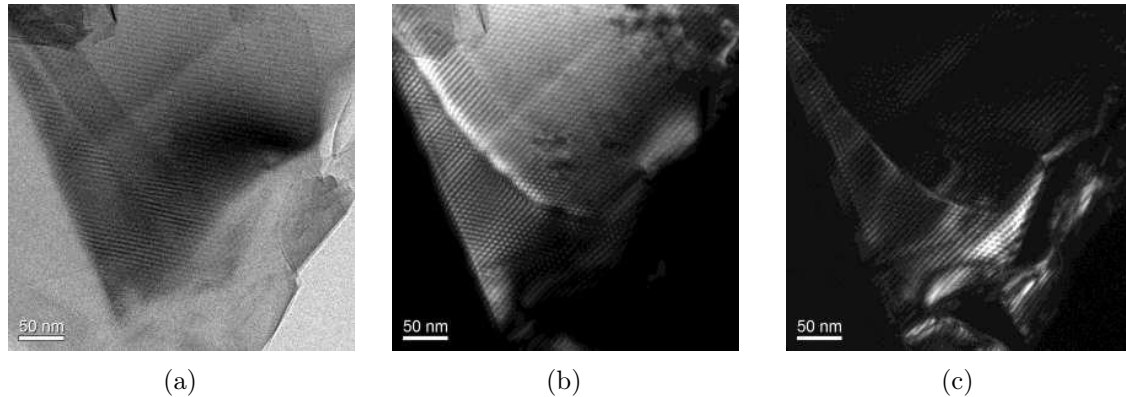


Abbildung 4.79.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des künstlichen Graphits. (a) TEM-Hellfeld (b-c) TEM-Dunkelfeld.

Die Abbildungen zeigen den gleichen Probenbereich zum einen im Hellfeld- und zum anderen im Dunkelfeldkontrast. In den Dunkelfeldabbildungen zeigen sich innerhalb des Agglomerates deutliche Intensitäten, die nur von kristallinen Bereichen stammen können. Zudem kann hier ein periodisches Interferenzmuster beobachtet werden, welches durch einzelne übereinander angeordnete Graphitlagen gebildet wird.

Die hochauflösende TEM-Hellfeld-Aufnahme auf dem ersten Bild der Abbildung 4.78(b) zeigt die Netzebenenscharen der einzelnen Graphitlagen des natürlichen Graphits. Die Markierung im zweiten Bild derselben Abbildung kennzeichnet den Probenbereich, aus denen die Beugungsinformationen stammen. In der SAED-Abbildung 4.78(b) kann das Beugungsmuster für Graphit abgeleitet werden. Allerdings sind die betreffenden Reflexe um wenige Grad gedreht, was der unterschiedlichen Orientierung der einzelnen Graphitlagen zuzuordnen ist. Die sehr schwach ausgebildeten Debye-Scherrer-Ringe bei 2.0 Å und 1.2 Å sind erkennbar. Die Struktur des Soft-Carbons ist in Abbildung 4.78(c) dargestellt. Aus der Aufnahme kann das Vorhandensein einer Schichtstruktur ausgeschlossen werden. Das vergrößerte Bild zeigt ein unregelmäßig ausgebildetes Agglomerat, welches über eine feinkörnige Struktur verfügt. Die Ausbildung von geschlossenen Debye-Scherrer-Ringen in Abbildung 4.78(c) weist dabei deutlich auf die sehr feinkristalline Struktur innerhalb des Agglomerates hin. In den Dunkelfeldabbildungen des Soft-Carbons zeigen sich innerhalb des Agglomerates nanoskalige Intensitäten, die stochastisch verteilten kristallinen Anteilen zugeordnet werden können. Die TEM-Hellfeldaufnahme in Abbildung 4.78(d) zeigt keine klar erkennbaren Partikel des Hard-Carbons. Die Struktur erscheint diffus ohne abgrenzbare Bereiche. Das zweite Bild derselben Abbildung zeigt unterschiedlich große Partikel des Hard-Carbons. Die Ausbildung diffuser Debye-Scherrer-Ringe weist auf

eine feinkristalline Struktur innerhalb des Agglomerates hin. Der eingezeichnete Abstand mit 3.5 Å markiert den sehr breiten diffusen Ring nahe dem Hauptspot. Sehr schwach ausgebildete Ringe bei 2.0 Å und 1.2 Å sind erkennbar. In der TEM-Hellfeldaufnahme der Abbildung 4.78(e) für Graphen finden sich neben den flach ausliegenden Graphen-Sheets, auch eine Vielzahl aufgerollter Sheets. In dem SAED-Bild von Abbildung 4.78(e) für Graphen kann das Beugungsmuster für Graphit abgeleitet werden. Allerdings sind die betreffenden Reflexe leicht aufgespalten, was der leicht unterschiedlichen Orientierung der einzelnen Graphen-Sheets zuzuordnen ist. Die Ausbildung diffuser Debye-Scherrer-Ringe weist auf die nanoskaligen kristallinen Anteile in der Probe hin. Der eingezeichnete Abstand mit 3.2 Å zeigt die weiteste Ausdehnung des sehr breiten diffusen Rings nahe dem Hauptspot. Die sehr schwach ausgebildeten Ringe bei 1.9 Å und 1.2 Å sind erkennbar. Diese Erkenntnisse zusammen mit den vorher beschriebenen Ergebnissen zu Graphen lassen auf ein graphitbasiertes Aktivmaterial schließen.

4.4.4. Diskussion der Ergebnisse der Zyklisierung von LZ-Anodenmaterialien

Lieferzustandsanoden aus automobilen Vollzellen wurden in Bezug auf die Alterung durch die Zyklisierung bei einer tiefen Temperatur von 10 °C bei Belastung mit unterschiedlichen C-Raten von 0,5C/0,5C, 0,75C/0,75C und 1C/1C untersucht. Die Lebensdauer der Anode sinkt mit steigender C-Rate. Hintergrund für diesen stärkeren Kapazitätsabfall bei höheren C-Raten könnte wie bereits oben beschrieben der höhere Diffusionswiderstand sein. Es wird deutlich, dass die Alterung durch die Zyklisierung mit hohen C-Raten nicht nur in einer Batterievollzelle, sondern auch in Halbzellen wiederzufinden ist.

Für das Verständnis der Anodenalterung im Zusammenhang mit unterschiedlichen Elektrodenstrukturen wurden Anodenelektroden selbst angefertigt. Diese Kohlenstoffanoden bestehen aus unterschiedlichen Aktivmaterialien (natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, Hard- und Soft-Carbon sowie Graphen) und zeigen unterschiedliches Zellverhalten. Dieses zeigte sich bereits in den Cyclovoltammogrammen. Bis auf Soft- und Hard-Carbon verläuft, wie im Abschnitt 2.2.2 beschrieben, die Interkalation von Lithium-Ionen in das Kohlenstoffgerüst von natürlichem, künstlichem Graphit sowie Graphen stufenweise^[65]. Eine Reihe von röntgendiffraktometrischen und elektrochemischen Untersuchungen, insbesondere Arbeiten von Ohzuku und Dahn et al., haben gezeigt, dass im Graphit diskrete Interkalationsstufen und -phasen existieren^[64–67]. Die Insertion der Lithium-Ionen erfolgt bevorzugt parallel zu den Graphitschichten (*basalplane*), aufgrund der nach Persson et al.^[68] um den Faktor 2×10^6 beschriebenen schnelleren Lithium-Diffusion in Schichtrichtung als senkrecht dazu. Die Einlagerung der Lithium-Atome zwischen die Graphenlagen erfolgt schichtweise, einige Schichten bleiben zunächst frei^[22]. Die freien Schichten sind periodisch angeordnet, sodass sich zunächst keine Lithium-Schichten nebeneinander befinden. Im Gegensatz zum Graphit ist eine Fernordnung der Kohlenstoffatome in Soft- und Hard-Carbon nicht vorhanden. Es existieren lediglich einzelne kristalline Bereiche, die über amorphe miteinander verknüpft sind. Da die

Insertion der Lithium-Ionen in diese amorphen Kohlenstoffe nicht stufenweise erfolgt^[65], ist die Strombelastung dieser Materialien wesentlich höher, was sich in den Ergebnissen wiederfindet. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen aller untersuchten Aktivmaterialien konnten Informationen zur Pulver- und Elektrodenmorphologie dieser liefern. Dabei wurde die Vermutung bestätigt, dass es sich bei dem vorhandenen Graphen eher um expandierten Graphit handelt. Dieser, auch als Blähgraphit bezeichneter Graphit, entsteht durch Schnellaufheizung von Graphit-Einlagerungsverbindungen (wie z.B. Graphit-Hydrogensulfat) aus Flocken mit relativ großem Durchmesser. Die verdampften Einlagerungsverbindungen trennen die Graphitschichten auf, sodass das neue Graphitprodukt eine ziehharmonika-ähnliche Form annimmt^[199]. Ein solches Material, hier weiterhin als "Graphen" bezeichnet, scheint es als Aktivmaterial für den Einsatz in Elektroden nicht geeignet zu sein. Eventuell kann es einen Nutzen als Leitadditiv haben. Auch die Ergebnisse der Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskopie stützen den Verdacht, dass es sich bei dem untersuchten Material nicht um reines Graphen handelt. Die Ergebnisse der Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskopie wurden dabei zur Struktur und Ordnungsgraduntersuchung der verwendeten Aktivmaterialien genutzt. Bei der Analyse aller Materialien geht aus den Ergebnissen hervor, dass es sich bei den untersuchten Elektroden um ein kohlenstoffhaltiges Probenmaterial handelt, welchen auf die chemische Zusammensetzung (Kohlenstoff) homogen war. Diese Tatsache ließ sich aus den jeweiligen energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS)-Aufnahmen ableiten. Ein kristalliner Charakter wurde für alle Kohlenstoffmaterialien anhand von Feinbereichselektronenbeugung (SAED) sowie in TEM-Hochauflösungsaufnahmen (HRTEM) nachgewiesen.

Die strukturellen Veränderungen der Kohlenstoffaktivmaterialien nach Betrieb in einer Halbzelle wurden mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Analyse der Raman-Spektren und den daraus resultierenden I_G/I_D -Bandenverhältnissen ermöglichte eine Aussage über die Kristallinität der Elektrode. Je niedriger das I_G/I_D -Bandenverhältnis, desto amorpher ist die Elektrode^[192]. Der Trend des I_G/I_D -Bandenverhältnis zeigt sich in der Zyklenstabilität der Kohlenstoffe: Mit steigender Zyklenanzahl nimmt das I_G/I_D -Bandenverhältnis ab. Die Effizienz der Anode steigt dabei mit steigender Anodenkristallinität. Außerdem konnte eine Korrelation zwischen der Kristallinität und der C-Ratenstabilität hergestellt werden. Je niedriger der Ordnungsgrad der Elektrode, desto höher ist deren C-Ratenfähigkeit.

Die Untersuchungen dieser kohlenstoffhaltigen Aktivmaterialien konnten somit Einblicke in das Anodenverhalten in LIB je nach Zusammensetzung der Anode liefern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war die Untersuchung des Alterungsverhaltens der Anode als auch der Kathode aus automotiven Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen zum Verständnis der Alterung einer LIB in ihrer Gesamtheit genutzt werden. Hierfür wurden zunächst beschleunigte Alterungstests an prismatischen automotiven Batteriezellen durchgeführt. Das Elektrodenmaterial wurde anschließend aus der Vollzelle entnommen und elektrochemischen Untersuchungen in Knopfzellen als auch Post-Mortem-Analysen unterzogen. Zur Identifikation der an den Elektrodenmaterialien auftretenden Alterungsphänomene wurden bei den elektrochemischen Methoden u.a. Kapazitätsmessungen (KAPA), Cyclovoltammetrie (CV) und differentielle Spannungsanalysen (DVA) verwendet. Zu den spektroskopischen Analysemethoden zählten u.a. Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterlektronenmikroskopie (REM) und Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) sowie Ramanspektroskopie.

Für die Erkenntnisse über die Alterung der einzelnen rückgebauten automotiven Elektrodenmaterialien, ohne Einflussnahme der Gegenelektrode, wurden außerdem unbetriebene Kathoden (Lieferzustandskathoden) aus automotiven Vollzellen und auch Lieferzustandsanoden unter verschiedenen Bedingungen zyklisiert. Für die praxisrelevante Fragestellungen zum Einsatz verschiedenartiger graphitischer Elektroden in LIB wurden unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien mit Aktivmaterialien von natürlichem und künstlichem Graphit, Soft- und Hard-Carbon sowie Graphen, in Knopfzellen verbaut, auf ihr Alterungsverhalten getestet.

Zunächst wurden kalendarisch gealterte Kathodenmaterialien, die prismatischen Vollzellen entnommen wurden, untersucht. Bei der Analyse der kalendarisch gealterten Kathoden wurde eine verstärkte Abnahme der Kathodenkapazität mit zunehmender Lagerdauer, zunehmendem Lager-SoC und zunehmender Lagertemperatur festgestellt. Als Hauptursachen für die beobachtete Kapazitätsabnahme wurden dabei die Verringerung des relativen Lithium-Diffusionskoeffizienten sowie eine Herauslösung von Übergangsmetallen aus der NMC-Struktur identifiziert.

Die Alterung der Kathodenmaterialien durch Zyklisierung wurde zum einen durch Charakterisierung zuvor in Vollzellen gealterter Kathodenmaterialien untersucht, zum anderen wurden zuvor nicht gealterte Kathoden in Knopfzellen zyklisiert. In diesen Experimenten wurde eine verstärkte Kathodenalterung bei hohen Temperaturen, hohen Laderaten und hohen Zyklenanzahlen festgestellt. Bei den vorgenannten Bedingungen wurde eine besonders hohe mechanische Beanspruchung der Aktivmaterial-Partikel beobachtet. Zudem konnte bei

diesen Bedingungen eine verstärkte Übergangsmetallauflösung und die Bildung eines Oberflächenfilms nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde festgestellt, dass NMC-Kathoden mit dem hier verwendeten Elektrolyt nur bis zu einem Potential von etwa 4,3 V gegen Lithium geladen werden sollten. Bei höheren Spannungen wurden eine Filmbildung und eine sehr starke Kapazitätsabnahme beobachtet.

Bei der Analyse kalendarisch gealterter Anodenmaterialien, die ebenfalls prismatischen Vollzellen entnommen wurden, konnte eine verstärkte Kapazitätsabnahme mit steigendem Lager-SoC beobachtet werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine progressive Alterung eine fortschreitende Vergrößerung der aktiven Oberfläche verursacht. Eine Gewichtszunahme der Anoden sowie eine mittels Ramanspektroskopie gezeigte Zunahme der Graphitamorphizität bestätigten das Vorliegen dieses Effekts. Für die Anoden sind an dieser Stelle verschiedene Bruchmechanismen denkbar. Einerseits ist es möglich, dass das Graphit, im Gegensatz zur untersuchten Kathode, nicht in makroskopisch intakte Fragmente bricht, sondern sich die Schichtenstruktur längs der Ebenen auflöst. Andererseits wäre es möglich, dass die SEI-Schicht auf einer intakten Graphitoberfläche bricht und diese so einer beschleunigten Elektrolytreduktion aussetzt. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die Vermutung von einer durch mechanische Prozesse vergrößerten aktiven Oberfläche der negativen Elektrode.

Die Alterung der Anodenmaterialien durch Zyklisierung wurde zum einen durch die Charakterisierung zuvor in Vollzellen gealterter Anodenmaterialien untersucht, zum anderen wurden Anoden zyklisiert, die zuvor aus unterschiedlichen Kohlenstoffaktivmaterialien hergestellt wurden. Die Zyklisierung von Anoden aus Batterievollzellen zeigte, dass die Lebensdauer der Anode mit steigender C-Rate abnahm. Die Zyklisierung von Anoden aus verschiedenen Kohlenstoffaktivmaterialien verdeutlichte das unterschiedliche Alterungs- und Zellverhalten. Dieses zeigte sich bereits in den Cyclovoltammogrammen. Bis auf das Soft- und Hard-Carbon verlief die Interkalation von Lithium-Ionen in das Kohlenstoffgerüst von natürlichem, künstlichem Graphit sowie Graphen stufenweise^[65]. Die Ergebnisse zeigten, dass dadurch die Strombelastung von Soft- und Hard-Carbon wesentlich höher war. Des Weiteren konnte eine Korrelation zwischen der Kristallinität der Anode sowie der C-Ratenstabilität identifiziert werden. Dabei galt: Je niedriger der Ordnungsgrad der Elektrode, desto höher die C-Ratenfähigkeit. Die Untersuchungen dieser kohlenstoffhaltigen Aktivmaterialien konnten somit weitere Einblicke in das Anodenverhalten in LIB je nach Zusammensetzung der Anode geben.

In dieser Arbeit wurde mit der Cyclovoltammetrie eine Methode eingesetzt, die bisher nur eingeschränkt für Alterungsuntersuchungen an LIB verwendet wurde^[8,200]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Methode zusätzliche Erkenntnisse über das Vorliegen verschiedener Alterungsphänomene liefern kann. Die Peakform im Cyclovoltammogramm konnte z.B. eine Aussage darüber liefern, ob sich die Kathodenoberfläche durch Zyklisierung bei hohen Laderaten durch Filmbildung verändert hatte.

Eine weitere, in dieser Arbeit nicht verwendete Methode zur tiefergehenden Untersuchung

auftretender Alterungsphänomene, könnte die Impedanzspektroskopie sein. Bei dieser Methode wird an das zu untersuchende System eine Wechselspannung angelegt und dabei die frequenzabhängige Impedanz des Systems aufgezeichnet^[201]. Aus den gemessenen Impedanzen können Informationen zu verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Systems, beispielsweise zu Doppelschichtkapazitäten und Durchtrittswiderständen gewonnen werden^[200,201].

In verschiedenen Messungen wurde zudem eine Inhomogenität des Aktivmaterials entlang des Elektrodenwickels festgestellt. Es sollte untersucht werden, ob diese Inhomogenitäten nur durch einen entlang des Elektrodenwickels unterschiedlichen Lithiumgehalt oder inhomogene Alterung zustande kommen. Hierzu könnten weitere XRD- und Kapazitätsmessungen eingesetzt werden.

Die Zyklisierungen der Batteriezellen wurden nur einmalig durchgeführt, weshalb keine Aussagen über die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen getroffen werden konnten. Zudem sollten die einzelnen im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messergebnisse durch Wiederholungsmessungen verifiziert werden.

Aufgrund der deutlich anderen Geometrie der Knopfzellen im Vergleich zu prismatischen Zellen lassen sich die an den Knopfzellen identifizierten Alterungsmechanismen wahrscheinlich nicht vollständig auf die Alterung der prismatischen LIB im Fahrzeug übertragen. Obwohl die bei der Knopfzell-Zyklisierung verwendeten C-Raten in etwa denen der prismatischen Zellen entsprachen, wurde ein deutlich schnellerer Abfall des Kathoden- und Anoden-SoHs beobachtet. Die Übertragbarkeit der Alterungsuntersuchungen zwischen unterschiedlichen Zellformaten wird ebenfalls noch ein weiterer wesentlicher Untersuchungsschwerpunkt sein müssen. In wie weit die SoH-Abnahme der untersuchten Elektroden in der Knopfzelle mit Lithium als Gegenelektrode in Verbindung gebracht werden kann, ist bisher nicht weitergehend geklärt. Ein weiterer Analyseschwerpunkt könnte demnach die Alterung des Elektrodenmaterials gegen die Lithiumanode in Knopfzellen sein.

Generell ist das übliche Vorgehen zur Untersuchung des Alterungsverhaltens bei beschleunigten Alterungstests zu bewerten. Die Erkenntnisse, die aus den beschleunigten Alterungstests gewonnen werden, sollen auf die Alterung der Batteriezelle im Fahrzeug übertragen werden. Dabei sollte allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass aufgrund der Verminderung des Zeitaufwands die Tests bei hohen Lagertemperaturen und einer Aneinanderreihung von Lade- und Entladephasen über einen großen SoC-Bereich sowie hohen Lade- und Entladeraten durchgeführt werden. Diese Betriebszustände entsprechen in den meisten Fällen nicht denen einer LIB im Fahrzeug. Um dieses Problem zu umgehen, ist es sinnvoll, die Erkenntnisse in ein mathematisches Alterungsmodell einzubringen. Die Hauptalterungsmechanismen wie SEI-Wachstum, Elektrolytreduktion an Bruchstellen und Li-Plating auf der Anoden könnten simultan im Modell berücksichtigt werden und wären zur Beschreibung des gesamten Betriebsbereichs einschließlich tiefer Temperaturen und hohen Laderaten geeignet. Anschließend sollte eine Validierung des Alterungsmodells mit realen Fahrzeugzyklen durchgeführt werden.

Literatur

- [1] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, Hrsg. *Bundesregierung / Elektromobilität*. 2016. URL: https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Mobilitaet/podcast/_node.html (besucht am 29.04.2016).
- [2] Wolf-Dieter Hoppe und Klaus Schmitz. „Automotive Megatrends 2015“. In: *Automotive Megatrends Maazine* (2015), S. 57–59.
- [3] Guy Sarre, Philippe Blanchard und Michel Broussely. „Aging of lithium-ion batteries“. In: *Eighth Ulmer Electrochemische Tage* 127.1–2 (2004), S. 65–71. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.008. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303009388>.
- [4] Naoki Nitta et al. „Li-ion battery materials: Present and future“. In: *Materials Today* 18.5 (2015), S. 252–264.
- [5] Martin Winter und Jürgen O. Besenhard. „Wiederaufladbare Batterien“. In: *Chemie in unserer Zeit* 33.6 (1999), S. 320–332.
- [6] Andreas Jossen und Wolfgang Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 1. Aufl. Untermeitingen: Inge Reichhardt Verlag, 2006. ISBN: 3939359114.
- [7] J. Vetter et al. „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 147.1–2 (2005), S. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305000832>.
- [8] Barbara Stiaszny et al. „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄–NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging“. In: *Journal of Power Sources* 258 (2014), S. 61–75.
- [9] Barbara Stiaszny et al. „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄–Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging“. In: *Journal of Power Sources* 251 (2014), S. 439–450.
- [10] Bruce Dunn, Haresh Kamath und Jean-Marie Tarascon. „Electrical energy storage for the grid: a battery of choices“. In: *Science* 334.6058 (2011), S. 928–935.
- [11] Katerina E. Aifantis, Stephen A. Hackney und R. Vasant Kumar. *High energy density lithium batteries: materials, engineering, applications*. John Wiley & Sons, 2010. ISBN: 3527630023.

- [12] David Linden und Thomas B. Reddy. *Handbook of batteries*. 3rd ed. McGraw-Hill handbooks. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN: 9780071359788.
- [13] Rotem Marom et al. „A review of advanced and practical lithium battery materials“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21.27 (2011), S. 9938.
- [14] Adam H. Whitehead und Martha Schreiber. „Current Collectors for Positive Electrodes of Lithium-Based Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.11 (2005), A2105.
- [15] Erwin Riedel und Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*. 7. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 2007. ISBN: 978-3-11-018903-2.
- [16] William M. Haynes und David R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics 2011-2012: A ready-reference book of chemical and physical data*. 92nd. ed. Boca Raton [etc.]: CRC Press-Taylor & Francis, op. 2011. ISBN: 978-1439855119.
- [17] Masataka Wakihara. „Recent developments in lithium ion batteries“. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 33.4 (2001), S. 109–134.
- [18] Kang Xu. „Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries“. In: *Chemical Reviews* 104.10 (2004), S. 4303–4418.
- [19] Doron Aurbach et al. „Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-Ion Batteries: A review“. In: *Electrochimica Acta* 50.2-3 (2004), S. 247–254. ISSN: 00134686.
- [20] Hideya Yoshitake. „Functional Electrolytes Specially Designed for Lithium-Ion Batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd und Akiya Kozawa. New York, NY: Springer New York, 2009, S. 343–367. ISBN: 978-0-387-34444-7.
- [21] Koji Abe et al. „Functional electrolytes: Novel Type Additives for Cathode Materials, providing High Cycleability Performance“. In: *Journal of Power Sources* 153.2 (2006), S. 328–335.
- [22] Jung-Ki Park, Hrsg. *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. ISBN: 9783527650408.
- [23] M. Q. Xu et al. „Application of cyclohexyl benzene as electrolyte additive for overcharge protection of lithium ion battery“. In: *Journal of Power Sources* 184.2 (2008), S. 427–431.
- [24] Zhengming John Zhang und Premanand Ramadass. „Lithium-Ion Battery Separators“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd und Akiya Kozawa. New York, NY: Springer New York, 2009, S. 367–412. ISBN: 978-0-387-34444-7.
- [25] Aisaku Nagai. „Applications of Polyvinylidene Fluoride-related materials for Lithium-Ion Batteries“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd und Akiya Kozawa. New York, NY: Springer New York, 2009, S. 155–162. ISBN: 978-0-387-34444-7.

- [26] R. Vasant Kumar und Thapanee Sarakonsri. „Introduction to Electrochemical Cells“. In: *High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications* (2010), S. 1–25. ISSN: 3527630015.
- [27] Guang He, Xiulei Ji und Linda Nazar. „High “C” rate Li-S cathodes: Sulfur imbibed bimodal porous carbons“. In: *Energy & Environmental Science* 4.8 (2011), S. 2878.
- [28] Deepak K. Karthikeyan, Godfrey Sikha und Ralph E. White. „Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 185.2 (2008), S. 1398–1407. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.077.
- [29] C. H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1998. ISBN: 3-527-27894-X. DOI: 10.1002/cite.330711024.
- [30] Elsbeth Wendler-Kalsch und Hubert Gräfen. *Korrosionsschadenkunde*. 1. Aufl., Nachdr. Klassiker der Technik. Berlin [u.a.]: Springer Vieweg, 2012. ISBN: 978-3-642-30431-6.
- [31] Allen J. Bard und Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2nd ed. New York [etc.]: John Wiley & Sons, op. 2001. ISBN: 0471043729.
- [32] Y. Yamauchi und T. Yamanaka. *Prismatic sealed secondary battery having a case made of metal materials and method for manufacturing the same*. 2005. URL: <http://www.google.com.na/patents/US20050106453>.
- [33] J. K. Kim, A. Saito und Y. K. Kim. *Jelly-roll type electrode assembly, lithium secondary battery having the same, and method for manufacturing the same*. 2008. URL: <https://www.google.ch/patents/US7442465>.
- [34] Y. Yun et al. *Preparation process for preventing deformation of jelly-roll type electrode assembly*. 2014. URL: <https://www.google.ch/patents/US8870978>.
- [35] H. Uh und S. Lee. *Prismatic lithium ion battery*. 2012. URL: <https://www.google.ch/patents/US8202648>.
- [36] S. R. Kim und J. H. Kim. *Lithium ion battery using prismatic can with recessed surfaces*. 2003. URL: <https://www.google.ch/patents/US6630270>.
- [37] J. M. Tarascon und M. Armand. „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries“. In: *Nature* 414.6861 (2001), S. 359–367.
- [38] M. Takahashi. „Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries“. In: *Solid State Ionics* 148.3-4 (2002), S. 283–289.
- [39] Satishkumar B. Chikkannanavar, Dawn M. Bernardi und Lingyun Liu. „A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 91–100. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.052.

- [40] Jaephil Cho, Byungwoo Park und Yang-kook Sun. „Overcharge Behavior of Metal Oxide-Coated Cathode Materials“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd und Akiya Kozawa. New York, NY: Springer New York, 2009, S. 207–239. ISBN: 978-0-387-34444-7.
- [41] Myounggu Park et al. „A review of conduction phenomena in Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 195.24 (2010), S. 7904–7929.
- [42] Reiner Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-30652-5.
- [43] A. K. Padhi. „Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144.4 (1997), S. 1188.
- [44] Hugo Strunz und Ernest H. Nickel. *Strunz mineralogical tables: Chemical-structural mineral classification system*. 9. ed. Stuttgart: Schweizerbart, 2001. ISBN: 3-510-65188-X.
- [45] H. J. Orman und P. J. Wiseman. „Cobalt(III) lithium oxide, CoLiO_2 : Structure refinement by powder neutron diffraction“. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 40.1 (1984), S. 12–14.
- [46] R. J. Gummow et al. „Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400“. In: *Materials Research Bulletin* 27.3 (1992), S. 327–337.
- [47] Chi-Hwan Han et al. „Synthesis and electrochemical properties of lithium cobalt oxides prepared by molten-salt synthesis using the eutectic mixture of $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3$ “. In: *Journal of Power Sources* 92.1-2 (2001), S. 95–101.
- [48] Hyung-Joo Noh et al. „Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{NixCoyMnz}]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 233 (2013), S. 121–130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- [49] K.M Shaju, G.V Subba Rao und B.V.R Chowdari. „Performance of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 48.2 (2002), S. 145–151. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00593-5.
- [50] Xufang Luo et al. „Synthesis and characterization of high tap-density layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via hydroxide co-precipitation“. In: *Journal of Power Sources* 158.1 (2006), S. 654–658.
- [51] Irmgard Buchberger et al. „Aging Analysis of Graphite/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2737–A2746.
- [52] Y. Nishi. „The development of lithium ion secondary batteries“. In: *Chemical record (New York, N.Y.)* 1.5 (2001), S. 406–413. ISSN: 1527-8999.

- [53] Claus Daniel und Jürgen O. Besenhard. *Handbook of battery materials*. 2nd, completely rev. and enlarged ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2011. ISBN: 3527326952.
- [54] Masaki Yoshio et al. „Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere“. In: *Journal of Materials Chemistry* 14.11 (2004), S. 1754.
- [55] Masaki Yoshio, Hongyu Wang und Kenji Fukuda. „Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material“. In: *Angewandte Chemie* 115.35 (2003), S. 4335–4338.
- [56] Y. P. Wu, E. Rahm und R. Holze. „Carbon anode materials for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 114.2 (2003), S. 228–236.
- [57] Yong Wang et al. „Crystalline Carbon Hollow Spheres, Crystalline Carbon–SnO₂ Hollow Spheres, and Crystalline SnO₂ Hollow Spheres: Synthesis and Performance in Reversible Li-Ion Storage“. In: *Chemistry of Materials* 18.5 (2006), S. 1347–1353.
- [58] Akihiro Mabuchi. „Charge-Discharge Characteristics of the Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Different Temperatures“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142.4 (1995), S. 1041.
- [59] Martin Winter et al. „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Advanced Materials* 10.10 (1998), S. 725–763. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [60] Michael Binnewies et al. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 3., vollständig überarbeitete Auflage. Berlin: Springer Spektrum, 2016. ISBN: 978-3-662-45067-3.
- [61] Anke Krüger. *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*. Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2007. ISBN: 978-3-8351-9098-6.
- [62] Hugh O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing, and applications*. Materials science and process technology series : Electronic materials and process technology. Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 2001. ISBN: 9780815513391.
- [63] M. S. Whittingham und M.B. Dines. „Intercalation Chemistry“. In: *Intercalation Chemistry*. Hrsg. von M. S. Whittingham und M.B. Dines. Bd. 9. Survey of Progress in Chemistry. Elsevier, 1980, S. 55–87. ISBN: 9780126105094. DOI: 10.1016/B978-0-12-610509-4.50007-5.
- [64] Tsutomu Ohzuku. „Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Non-aqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.9 (1993), S. 2490. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2220849.

- [65] Dahn, Fong und Spoon. „Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 42.10 (1990), S. 6424–6432. ISSN: 0163-1829.
- [66] Michael Heß und Petr Novák. „Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 106 (2013), S. 149–158. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [67] M. D. Levi et al. „Noteworthy electroanalytical features of the stage 4 to stage 3 phase transition in lithiated graphite“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 8 (2003), S. 40–43. DOI: 10.1007/s10008-003-0404-x.
- [68] Kristin Persson et al. „Lithium Diffusion in Graphitic Carbon“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.8 (2010), S. 1176–1180. ISSN: 1948-7185. DOI: 10.1021/jz100188d.
- [69] Kaskhedikar, A. Nitin und Joachim Maier. „Lithium Storage in Carbon Nanostructures“. In: *Advanced Materials* 21 (2009), S. 25–26. DOI: 10.1002/adma.200901079.
- [70] M. Hahn et al. „A Dilatometric Study of Lithium Intercalation into Powder-Type Graphite Electrodes“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11.9 (2008), A151. ISSN: 10990062. DOI: 10.1149/1.2940573.
- [71] François Béguin und Elzbieta Frackowiak. *Carbon materials for electrochemical energy storage systems*. Advanced materials and technologies. Boca Raton, Fla. und London: CRC und Taylor & Francis [distributor], 2009. ISBN: 9781420053074.
- [72] Doron Aurbach. „Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145.9 (1998), S. 3024. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1838758.
- [73] Reynier Yvan Reynier, Rachid Yazami und Brent Fultz. „XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite–lithium electrode“. In: *Journal of Power Sources* 165 (2007), S. 616–619. DOI: 10.1016/j.powsour.2006.10.023.
- [74] Taeseup Song et al. „Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries“. In: *Nano letters* 10.5 (2010), S. 1710–1716.
- [75] D. Aurbach et al. „On the correlation among surface chemistry, 3D structure, morphology, electrochemical and impedance behavior of various lithiated carbon electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 92–96. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00594-8.
- [76] W. Jiang et al. „Thermal and electrochemical studies of carbons for Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 85.2 (2000), S. 261–268. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00342-0.

- [77] Rosamaría Fong. „Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 137.7 (1990), S. 2009. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2086855.
- [78] Katia Guerin et al. „On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries“. In: *Electrochimica Acta* 45.10 (2000), S. 1607–1615. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00321-7.
- [79] Petr Novák et al. „The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 39–46. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00586-9.
- [80] S. Krueger et al. „How Do Reactions at the Anode/Electrolyte Interface Determine the Cathode Performance in Lithium-Ion Batteries?“ In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.4 (2013), A542–A548.
- [81] Honghe Zheng et al. „Hard carbon: A promising lithium-ion battery anode for high temperature applications with ionic electrolyte“. In: *RSC Advances* 2.11 (2012), S. 4904. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C2RA20536J.
- [82] Shin R. Mukai et al. „Reduction of irreversible capacities of amorphous carbon materials for lithium ion battery anodes by Li₂CO₃ addition“. In: *Carbon* 42.4 (2004), S. 837–842. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.01.062.
- [83] J. P. Maranchi, A. F. Hepp und P. N. Kumta. „High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 6.9 (2003), A198.
- [84] Masaki Yoshio, Takaaki Tsumura und Nikolay Dimov. „Electrochemical behaviors of silicon based anode material“. In: *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 10–14.
- [85] V. Baranchugov et al. „Amorphous Silicon Thin Films as a High Capacity Anodes for Li-Ion Batteries in Ionic Liquid Electrolytes“. In: *Electrochemistry Communications* 9.4 (2007), S. 796–800.
- [86] Candace K. Chan et al. „High-performance lithium battery anodes using silicon nano-wires“. In: *Nature Nanotechnology* 3.1 (2008), S. 31–35.
- [87] Lynn Trahey et al. „High-Capacity, Microporous Cu₆Sn₅-Sn Anodes for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.5 (2009), A385.
- [88] Ranganath Teki et al. „Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries“. In: *Small* 5.20 (2009), S. 2236–2242.
- [89] Kei Nishikawa et al. „Three-dimensionally ordered macroporous Ni-Sn anode for lithium batteries“. In: *Journal of Power Sources* 189.1 (2009), S. 726–729.
- [90] Wei-Jun Zhang. „A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196.1 (2011), S. 13–24.

- [91] Yan Yao et al. „Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life“. In: *Nano letters* 11.7 (2011), S. 2949–2954.
- [92] Alex Friesen et al. „Influence of temperature on the aging behavior of 18650-type lithium ion cells: A comprehensive approach combining electrochemical characterization and post-mortem analysis“. In: *Journal of Power Sources* 342 (2017), S. 88–97. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.040.
- [93] Vadim Kraft et al. „Two-dimensional ion chromatography for the separation of ionic organophosphates generated in thermally decomposed lithium hexafluorophosphate-based lithium ion battery electrolytes“. In: *Journal of chromatography. A* 1409 (2015), S. 201–209. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.07.054.
- [94] Martin Grützke et al. „Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents“. In: *RSC Advances* 5.54 (2015), S. 43209–43217. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C5RA04451K.
- [95] M. Börner et al. „Investigations on the C-Rate and Temperature Dependence of Manganese Dissolution/Deposition in $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.6 (2016), A831–A837. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0191606jes.
- [96] J. Kasnatscheew et al. „The truth about the 1st cycle Coulombic efficiency of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) cathodes“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 18.5 (2016), S. 3956–3965. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/C5CP07718D.
- [97] Dennis Roman Gallus et al. „New insights into the structure-property relationship of high-voltage electrolyte components for lithium-ion batteries using the pKa value“. In: *Electrochimica Acta* 184 (2015), S. 410–416. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.002.
- [98] Waldemar Weber et al. „Ion and gas chromatography mass spectrometry investigations of organophosphates in lithium ion battery electrolytes by electrochemical aging at elevated cathode potentials“. In: *Journal of Power Sources* 306 (2016), S. 193–199. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.025.
- [99] Ralf Wagner et al. „Counterintuitive Role of Magnesium Salts as Effective Electrolyte Additives for High Voltage Lithium-Ion Batteries“. In: *Advanced Materials Interfaces* 3.15 (2016), S. 1600096. ISSN: 21967350. DOI: 10.1002/admi.201600096.
- [100] Grégory Gachot et al. „Thermal behaviour of the lithiated-graphite/electrolyte interface through GC/MS analysis“. In: *Electrochimica Acta* 83 (2012), S. 402–409. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.016.
- [101] Geun-Chang Chung et al. „Origin of Graphite Exfoliation An Investigation of the Important Role of Solvent Cointercalation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.12 (2000), S. 4391. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1394076.

- [102] Matilda Klett et al. „Uneven Film Formation across Depth of Porous Graphite Electrodes in Cycled Commercial Li-Ion Batteries“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.1 (2014), S. 90–100. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp509665e.
- [103] Alex Friesen et al. „Impact of cycling at low temperatures on the safety behavior of 18650-type lithium ion cells: Combined study of mechanical and thermal abuse testing accompanied by post-mortem analysis“. In: *Journal of Power Sources* 334 (2016), S. 1–11. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.120.
- [104] Meike Fleischhammer et al. „Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 432–439. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.135.
- [105] A. Friesen et al. „Long Term Aging of Automotive Type Lithium-Ion Cells“. In: *ECS Transactions* 69.18 (2015), S. 89–99. ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/06918.0089ecst.
- [106] M. Kassem et al. „Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell“. In: *Journal of Power Sources* 208 (2012), S. 296–305. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.068.
- [107] Qi Zhang und Ralph E. White. „Calendar life study of Li-ion pouch cells“. In: *Journal of Power Sources* 173.2 (2007), S. 990–997. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.044.
- [108] John Wang et al. „Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells“. In: *Journal of Power Sources* 196.8 (2011), S. 3942–3948. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.
- [109] Karthikeyan Kumaresan et al. „Cycle life performance of lithium-ion pouch cells“. In: *Journal of Power Sources* 158.1 (2006), S. 679–688. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.058.
- [110] R.B Wright et al. „Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 110.2 (2002), S. 445–470. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00210-0.
- [111] Ira Bloom et al. „Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC“. In: *Journal of Power Sources* 195.3 (2010), S. 877–882. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.019.
- [112] Stefan Käbitz et al. „Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization“. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 572–583. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.045.
- [113] Matthieu Dubarry et al. „Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II. Degradation mechanism under 2 C cycle aging“. In: *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), S. 10336–10343. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.078. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311016247>.

- [114] J. Belt, V. Utgikar und I. Bloom. „Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes“. In: *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), S. 10213–10221. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.067.
- [115] Marie Kerlau et al. „Reprint of “Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries”“. In: *Electrochimica Acta* 53.3 (2007), S. 1385–1392. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.009.
- [116] Sun-Ho Kang et al. „Investigating the first-cycle irreversibility of lithium metal oxide cathodes for Li batteries“. In: *Journal of Materials Science* 43.14 (2008), S. 4701–4706. ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853--007--2355--6.
- [117] O. Dolotko et al. „Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction“. In: *Journal of Power Sources* 255 (2014), S. 197–203.
- [118] Fu Wang et al. „The structural mechanism of the improved electrochemical performances resulted from sintering atmosphere for LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 558 (2013), S. 172–178. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.091.
- [119] Jiangang Li et al. „Synthesis and characterization of LiNi_{0.6}Mn_{0.4}–xCoxO₂ as cathode materials for Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 189.1 (2009), S. 28–33. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.046.
- [120] Miaomiao Ma et al. „Structural and electrochemical behavior of LiMn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.2}O₂“. In: *Journal of Power Sources* 165.2 (2007), S. 517–534. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.022.
- [121] Christian M. Julien et al. „Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries“. In: *Inorganics* 2.1 (2014), S. 132–154.
- [122] Debasish Mohanty et al. „Structural transformation of a lithium-rich Li_{1.2}Co_{0.1}Mn_{0.55}Ni_{0.15}O₂ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction“. In: *Journal of Power Sources* 229 (2013), S. 239–248.
- [123] Naoaki Yabuuchi, Yoshinari Makimura und Tsutomu Ohzuku. „Solid-State Chemistry and Electrochemistry of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.4 (2007), A314.
- [124] K. Edström, T. Gustafsson und J. O. Thomas. „The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery“. In: *Electrochimica Acta* 50.2-3 (2004), S. 397–403. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.049.
- [125] U. Golla-Schindler et al. „Characterization of degeneration phenomena in lithium-ion batteries by combined microscopic techniques“. In: *Micron (Oxford, England : 1993)* 113 (2018), S. 10–19. DOI: 10.1016/j.micron.2018.06.013.

- [126] S. Gorse et al. „An Explanation of the Ageing Mechanism of Li-Ion Batteries by Metallographic and Material Analysis“. In: *Practical Metallography* 51.12 (2014), S. 829–848.
- [127] Perla B. Balbuena und Yixuan Wang. *Lithium-ion batteries: Solid-electrolyte interphase*. London, England: Imperial College Press, 2007. ISBN: 978-1860943621.
- [128] D. Aurbach. „A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions“. In: *Solid State Ionics* 148.3-4 (2002), S. 405–416. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00080-2.
- [129] Doron Aurbach. „Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 89.2 (2000), S. 206–218. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00431-6.
- [130] M. Broussely et al. „Main aging mechanisms in Li ion batteries“. In: *Selected papers presented at the 12th International Meeting on Lithium Batteries* 12th International Meeting on Lithium Batteries 146.1–2 (2005), S. 90–96. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.172. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305005082>.
- [131] Markus Klinsmann et al. „Modeling crack growth during Li insertion in storage particles using a fracture phase field approach“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 92 (2016), S. 313–344. ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/j.jmps.2016.04.004.
- [132] E. Peled. „The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126.12 (1979), S. 2047. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2128859.
- [133] James P. Olivier und Martin Winter. „Determination of the absolute and relative extents of basal plane surface area and “non-basal plane surface” area of graphites and their impact on anode performance in lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 151–155. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00527-4.
- [134] Martin Winter. „The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 223.10-11 (2009), S. 1395–1406. ISSN: 0942-9352. DOI: 10.1524/zpch.2009.6086.
- [135] C. Delacourt et al. „Effect of Manganese Contamination on the Solid-Electrolyte-Interphase Properties in Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.8 (2013), A1099–A1107. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.035308jes.
- [136] Xianke Lin et al. „A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.10 (2013), A1701–A1710. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.040310jes.

- [137] Dennis Roman Gallus et al. „The influence of different conducting salts on the metal dissolution and capacity fading of NCM cathode material“. In: *Electrochimica Acta* 134 (2014), S. 393–398. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.091.
- [138] Thomas Waldmann et al. „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 129–135. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314004352>.
- [139] S. S. Zhang, K. Xu und T. R. Jow. „Optimization of the forming conditions of the solid-state interface in the Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 130.1-2 (2004), S. 281–285. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.012.
- [140] C.-S. Cheng, R.-M. Wang und J. Rick. „Aqueous Additive for Lithium Ion Batteries: Promotes Novel Solid Electrolyte Interface (SEI) Layer with Overall Cost Reduction“. In: *Int. J. Electrochem. Sci. (International Journal of Electrochemical Science)* 7 (2012), S. 8676–8687.
- [141] Hitoshi Ota et al. „Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode“. In: *Electrochimica Acta* 49.4 (2004), S. 565–572. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.09.010.
- [142] Deijun Xiong et al. „A High Precision Study of the Effect of Vinylene Carbonate (VC) Additive in LiGraphite Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.12 (2011), A1431. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.100112jes.
- [143] Hai Yen Tran et al. „Influence of electrode preparation on the electrochemical performance of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ composite electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 210 (2012), S. 276–285. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.017.
- [144] Mathias Petzl, Michael Kasper und Michael A. Danzer. „Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study“. In: *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 799–807. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.065.
- [145] N. Legrand et al. „Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling“. In: *Journal of Power Sources* 245 (2014), S. 208–216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.130.
- [146] Thomas Waldmann et al. „Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1232–A1238. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.0591607jes.
- [147] Maureen Tang, Paul Albertus und John Newman. „Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.5 (2009), A390. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3095513.

- [148] Kevin Eberman et al. „Material and Design Options for Avoiding Lithium Plating during Charging“. In: *216th ECS Meeting*. ECS Transactions. ECS, 2010, S. 47–58. DOI: 10.1149/1.3414003.
- [149] F C Walsh and M E Herron. „Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 24.2 (1991), S. 217. ISSN: 0022-3727.
- [150] Markus Jäckle und Axel Groß. „Microscopic properties of lithium, sodium, and magnesium battery anode materials related to possible dendrite growth“. In: *The Journal of chemical physics* 141.17 (2014), S. 174710. ISSN: 1089-7690. DOI: 10.1063/1.4901055.
- [151] Carmen M. Lopez, John T. Vaughey und Dennis W. Dees. „Morphological Transitions on Lithium Metal Anodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.9 (2009), A726. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3158548.
- [152] Wenquan Lu et al. „Overcharge Effect on Morphology and Structure of Carbon Electrodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.5 (2012), A566. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/2.jes035205.
- [153] Johannes Kasnatscheew et al. „Lithium ion battery cells under abusive discharge conditions: Electrode potential development and interactions between positive and negative electrode“. In: *Journal of Power Sources* 362 (2017), S. 278–282. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.044.
- [154] VOLKSWAGEN VARTA Microbattery Forschungsgesellschaft mbH & Co. KG. *Elektrodenrezepturempfehlung: E-Mail*. 28.09.2015.
- [155] Peter Kurzweil und Otto Dietlmeier. *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*. Lehrbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015. ISBN: 9783658109004.
- [156] M. D. Levi und D. Aurbach. „Frumkin intercalation isotherm — a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review“. In: *Electrochimica Acta* 45 (1999), S. 167–185. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00202-9.
- [157] Jili Li et al. „LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ hollow nano-micro hierarchical microspheres with enhanced performances as cathodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.38 (2013), S. 11848.
- [158] Genti Koshi. „Charakterisierung der Lithium- Diffusionsgeschwindigkeit in Lithium-Ionen Batteriezellen“. Diss. Braunschweig: TU Braunschweig, 1.01.2014.
- [159] Klaus Niederauer und Wolfgang Schäfer. „Das Rasterelektronenmikroskop“. In: *Physik in unserer Zeit* 16.6 (1985), S. 180–190.

- [160] Soon-Ki Jeong et al. „Interfacial reactions between graphite electrodes and propylene carbonate-based solutions: Electrolyte-concentration dependence of electrochemical lithium intercalation reaction“. In: *Journal of Power Sources* 175.1 (2008), S. 540–546. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.065.
- [161] Bertram Eugene Warren. *X-ray diffraction*. 1. Aufl. Dover books on physics. New York NY: Dover Publ, 1990. ISBN: 0486663175.
- [162] Naoaki Yabuuchi und Tsutomu Ohzuku. „Novel lithium insertion material of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 171–174.
- [163] Douglas A. Skoog und James J. Leary. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 1996. ISBN: 978-3-662-07917-1. DOI: 10.1007/978-3-662-07916-4. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-07916-4>.
- [164] Christoph Janiak et al. *Moderne anorganische Chemie: [135 Tabellen]*. 2. Aufl. Berlin [u.a.]: Gruyter, 2003. ISBN: 978-3110178388.
- [165] Frank-M. Schnepel. „Physikalische Methoden in der Chemie: Raman-Spektroskopie“. In: *Chemie in unserer Zeit* 14.5 (1980), S. 158–167. ISSN: 0009-2851. DOI: 10.1002/ciuz.19800140504.
- [166] George Turrell und Jacques Corset. *Raman microscopy: Developments and applications*. Amsterdam und Boston: Elsevier/Academic Press, 1996. ISBN: 9780080540252.
- [167] Wolfgang Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Vierte, erweiterte und neubearbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, Imprint und Springer, 2000. ISBN: 978-3-662-08266-9.
- [168] A. Sadezky et al. „Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information“. In: *Carbon* 43.8 (2005), S. 1731–1742. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [169] Stefan Sepeur. *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. Farbe-und-Lack-Edition. Hannover: Vincentz Network, 2008. ISBN: 978-3-87870-333-4.
- [170] P. W. Atkins, Julio de Paula und Charles A. Trapp. *Physikalische Chemien[1]*. 5. Aufl. Weinheim [u.a.]: VCH, 2013. ISBN: 978-3-527-33247-2.
- [171] Matthias Thommes et al. „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015), S. 113. ISSN: 1365-3075. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [172] Karl Cammann. *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*. Nachdruck der 1. Aufl. 2001. Spektrum Lehrbuch. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2011. ISBN: 978-3-8274-2739-7.

- [173] Jürgen Heinze. „Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers“. In: *Angewandte Chemie* 96.11 (1984), S. 823–840. ISSN: 00448249. DOI: 10.1002/ange.19840961104.
- [174] M. D. Levi und D. Aurbach. „Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Interca-
lation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of
Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics
of Thin Graphite Electrodes“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.23 (1997),
S. 4641–4647.
- [175] Zhonghua Lu et al. „Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ “. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149.6 (2002), A778.
- [176] J. Kim. „Layered $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M/O}_3$ electrodes for lithium batteries: A study
of $0.95\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{TiO}_3$ “. In: *Electrochemistry Communications* 4.3
(2002), S. 205–209.
- [177] D. D. MacNeil, Z. Lu und J. R. Dahn. „Structure and Electrochemistry of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149.10 (2002), A1332. ISSN: 00134651.
- [178] A. Manthiram und J. Kim. „Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium
Batteries“. In: *Chemistry of Materials* 10.10 (1998), S. 2895–2909.
- [179] Yu Merla et al. „Novel application of differential thermal voltammetry as an in-depth
state-of-health diagnosis method for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources*
307 (2016), S. 308–319.
- [180] Won-Sub Yoon et al. „A comparative study on structural changes of $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2]$
and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2]$ during first charge using in situ XRD“. In: *Electrochemistry
Communications* 8.8 (2006), S. 1257–1262.
- [181] P. Deniard et al. „High potential positive materials for lithium-ion batteries: Transition
metal phosphates“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65.2-3 (2004),
S. 229–233.
- [182] Zhonghua Lu und J. R. Dahn. „Understanding the Anomalous Capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ Cells Using In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical
Studies“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149.7 (2002), A815.
- [183] K. Jalkanen et al. „Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different
temperatures“. In: *Applied Energy* 154 (2015), S. 160–172.
- [184] Jaephil Cho. „Effect of Preparation Methods of $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ Cathode Materials on
Their Chemical Structure and Electrode Performance“. In: *Journal of The Electroche-
mical Society* 146.10 (1999), S. 3571.

- [185] N. V. Kosova, E. T. Devyatkina und V. V. Kaichev. „Optimization of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ratio in layered $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ - cathodes for better electrochemistry“. In: *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 965–969.
- [186] Joris de Hoog et al. „Ageing Phenomena of Lithium Ion Batteries“. In: *European Electric Vehicle Congress*. 2014.
- [187] Peter Keil et al. „Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.9 (2016), A1872–A1880. URL: <http://dx.doi.org/10.1149/2.0411609jes>.
- [188] Zhe Li et al. „A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries“. In: *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 168–182. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.099.
- [189] J. Cannarella und C. B. Arnold. „The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.7 (2015), A1365–A1373. DOI: 10.1149/2.1051507jes.
- [190] M.D. Levi et al. „Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions“. In: *Journal of Power Sources* 119–121 (2003), S. 538–542. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00279-9.
- [191] F. Tuinstra und J. L. Koenig. „Raman Spectrum of Graphite“. In: *The Journal of chemical physics* 53.3 (1970), S. 1126–1130. ISSN: 1089-7690. DOI: 10.1063/1.1674108.
- [192] E. Markervich et al. „Capacity fading of lithiated graphite electrodes studied by a combination of electroanalytical methods, Raman spectroscopy and SEM“. In: *Journal of Power Sources* 146.1-2 (2005), S. 146–150. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.107.
- [193] Ningxin Zhang und Huaqiong Tang. „Dissecting anode swelling in commercial lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 218 (2012), S. 52–55. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.071.
- [194] Christina Peabody und Craig B. Arnold. „The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade“. In: *Journal of Power Sources* 196.19 (2011), S. 8147–8153.
- [195] G. Zhang et al. „Effects of Non-Uniform Current Distribution on Energy Density of Li-Ion Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.11 (2013), A2299–A2305. DOI: 10.1149/2.061311jes.
- [196] A. K. Geim und K. S. Novoselov. „The rise of graphene“. In: *Nature Materials* 6.3 (2007), S. 183–191. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat1849.
- [197] Hitachi Chemical. *Anode Material for Lithium Ion Batteries*. Isenbüttel, 2015.

- [198] Deutsches Kunststoff-Institut. *Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds zur Auslegung und Optimierung des Spritzgießprozesses für Bipolarplatten in Brennstoffzellen-Anwendungen: Abschlussbericht für den Zeitraum 01.01.2009-28.02.2011*. Hrsg. von Deutsches Kunststoff-Institut. 2011.
- [199] Wolfgang Klose. *Terminologie zur Beschreibung von Kohlenstoff als Feststoff*. [Online-Ausg.] Bd. 3. Fachausschussbericht / Deutsche Keramische Gesellschaft ... Bericht des Arbeitskreises "Kohlenstoff". Kassel: Kassel Univ. Press, 2009. ISBN: 978-3-89958-771-5.
- [200] Patrick Roeder et al. „The impact of calendar aging on the thermal stability of a LiMn_2O_4 / $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ /graphite lithium-ion cell“. In: *Journal of Power Sources* 268 (2014), S. 315–325.
- [201] Dietmar Ende und Klaus-Michael Mangold. „Impedanzspektroskopie“. In: *Chemie in unserer Zeit* 27.3 (1993), S. 134–140. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ciuz.19930270305>.

A. Anhang

A.1. Zellpräparation

A.1.1. Zellöffnung

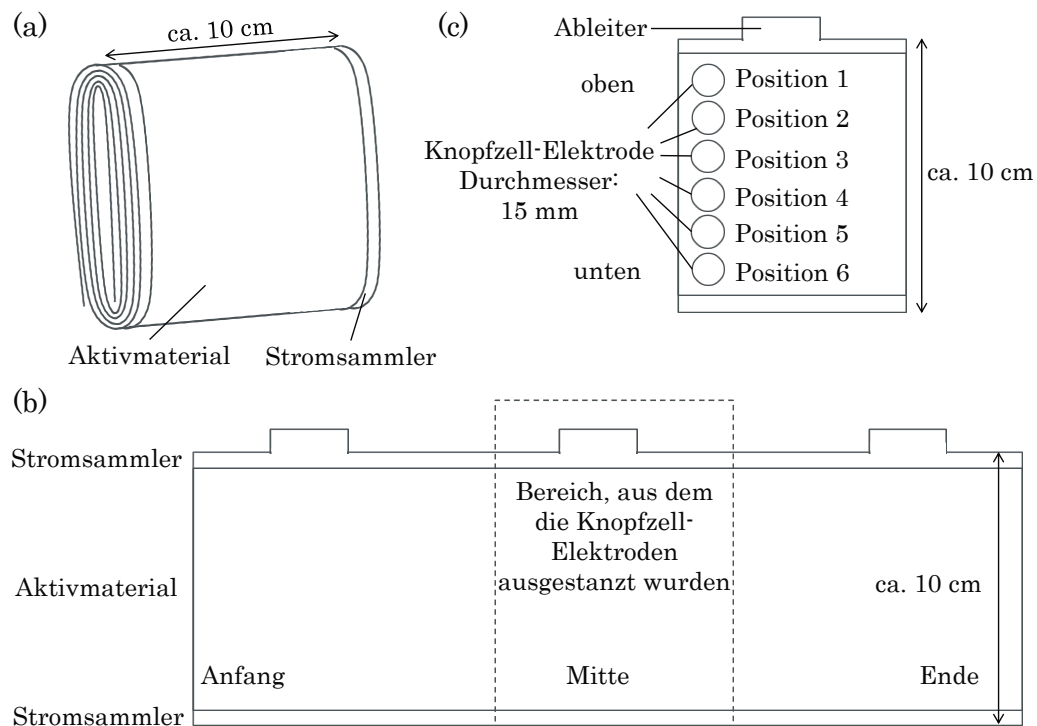


Abbildung A.1.: Skizze eines Elektrodenwickels entnommen aus einer prismatischen LIB. (a) Elektrodenwickel im aufgewickelten Zustand. (b) Elektrodenwickelstück in einem ausgewickelten Zustand; der Stromsammler ist dabei in der Mitte beidseitig mit Aktivmaterial beschichtet. (c) Elektrodenblatt aus dem die Knopfzell-Elektroden ausgestanzt wurden. Oben befindet sich der Stromableiter.

A.2. Ergebnisse

A.2.1. Charakterisierung vorgealterter Kathodenmaterialien

Elektrochemische Charakterisierung

Tabelle A.1.: Ergebnisse der Kapazitätsbestimmungen der vorgealterten Kathodenmaterialien.

^a Gesundheitszustand der Vollzelle vor der Öffnung; der Vollzell-SoH entspricht dem Verhältnis der Kapazität der prismatischen Zelle nach dem Ende und vor Beginn der Zelltests. ^b Durchschnittliche gemessene Kapazität der jeweiligen Knopfzell-Elektrode mit einer Fläche von 1,767 cm²

Zelle	Vollzell-SoH ^a [%]	Kathoden-SoH [%]	Kapazität ^b [mAh]	Anzahl Messwerte
LZ1	100,0	96,56 ± 1,44	3,699 ± 0,025	7
LZ2	100,0	95,57 ± 1,49	3,661 ± 0,027	6
LZ3	100,0	100,00 ± 1,66	3,832 ± 0,032	50
KA1	91,96	95,09 ± 1,52	3,643 ± 0,028	8
KA2	89,00	94,42 ± 1,08	3,617 ± 0,011	6
KA3	81,49	91,50 ± 1,53	3,505 ± 0,030	7
KA4	86,06	94,12 ± 1,78	3,606 ± 0,038	6
KA5	86,42	94,71 ± 2,18	3,628 ± 0,054	6
KA6	88,42	94,49 ± 1,14	3,620 ± 0,014	7
ZY1	83,58	96,78 ± 1,71	3,708 ± 0,035	7
ZY2	86,98	94,04 ± 2,37	3,602 ± 0,061	16
ZY3	82,91	88,73 ± 1,88	3,399 ± 0,044	6
ZY4	80,07	95,84 ± 2,91	3,672 ± 0,081	16
ZY5	82,67	96,36 ± 2,01	3,692 ± 0,046	8
ZY6	78,74	99,69 ± 1,61	3,819 ± 0,030	6
ZY7	87,55	97,46 ± 1,43	3,734 ± 0,024	6
ZY8	67,75	84,77 ± 4,72	3,248 ± 0,159	6
ZY9	77,48	98,77 ± 1,49	3,784 ± 0,026	6
ZY10	82,65	99,23 ± 1,43	3,802 ± 0,023	7

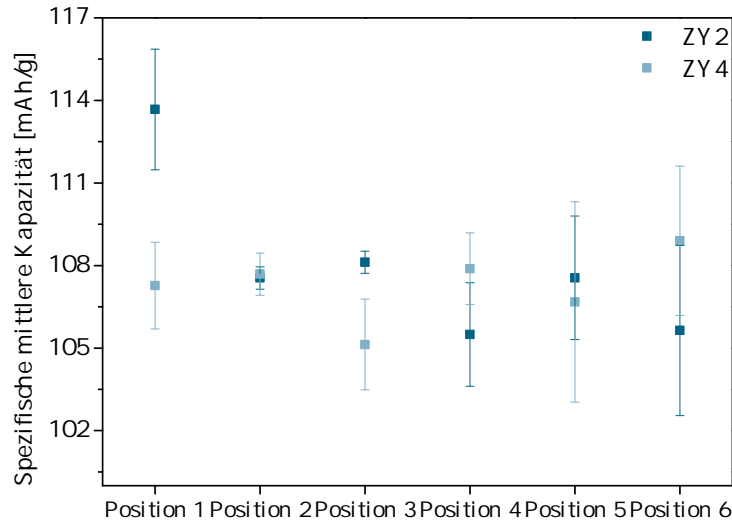


Abbildung A.2.: Auftragung der spezifischen mittleren Kathodenkapazität in Abhängigkeit der Wickelposition. Die Elektroden wurden in einer definierten Entfernung vom Ableiter nach Abbildung A.1c ausgestanzt.

Tabelle A.2.: Ergebnisse der Cyclovoltammogramm-Anpassung für die vorgealterten Kathoden hinsichtlich der Parameter Peaklagen x_c , Flächenverhältnisse (A_2/A_1) und Peakbreiten ($w_1 + w_2$).

Zelle	x_{c1}	x_{c2}	A_2/A_1	$w_1 + w_2$
LZ1	$3,692 \pm 0,002$	$3,777 \pm 0,003$	$1,89 \pm 0,05$	$0,238 \pm 0,009$
LZ2	$3,696 \pm 0,002$	$3,775 \pm 0,004$	$1,62 \pm 0,08$	$0,225 \pm 0,009$
LZ3	$3,698 \pm 0,005$	$3,776 \pm 0,005$	$1,37 \pm 0,16$	$0,235 \pm 0,009$
KA1	$3,690 \pm 0,003$	$3,775 \pm 0,003$	$1,93 \pm 0,07$	$0,236 \pm 0,006$
KA2	$3,692 \pm 0,003$	$3,778 \pm 0,003$	$1,85 \pm 0,03$	$0,244 \pm 0,004$
KA3	$3,693 \pm 0,003$	$3,780 \pm 0,004$	$1,44 \pm 0,05$	$0,254 \pm 0,005$
KA4	$3,692 \pm 0,003$	$3,778 \pm 0,002$	$1,48 \pm 0,06$	$0,242 \pm 0,006$
KA5	$3,688 \pm 0,004$	$3,768 \pm 0,003$	$1,32 \pm 0,04$	$0,224 \pm 0,004$
KA6	$3,691 \pm 0,002$	$3,778 \pm 0,002$	$1,78 \pm 0,11$	$0,243 \pm 0,001$
ZY1	$3,689 \pm 0,002$	$3,780 \pm 0,003$	$1,38 \pm 0,12$	$0,263 \pm 0,015$
ZY2	$3,689 \pm 0,006$	$3,778 \pm 0,007$	$1,61 \pm 0,14$	$0,258 \pm 0,014$
ZY3	$3,673 \pm 0,002$	$3,768 \pm 0,003$	$2,04 \pm 0,11$	$0,274 \pm 0,007$
ZY4	$3,687 \pm 0,004$	$3,770 \pm 0,002$	$1,88 \pm 0,23$	$0,249 \pm 0,007$
ZY5	$3,686 \pm 0,002$	$3,772 \pm 0,003$	$1,69 \pm 0,23$	$0,244 \pm 0,007$
ZY6	$3,688 \pm 0,005$	$3,775 \pm 0,004$	$1,47 \pm 0,04$	$0,246 \pm 0,009$
ZY7	$3,681 \pm 0,005$	$3,781 \pm 0,005$	$1,75 \pm 0,21$	$0,269 \pm 0,006$
ZY8	$3,675 \pm 0,005$	$3,766 \pm 0,005$	$2,47 \pm 0,24$	$0,280 \pm 0,010$
ZY9	$3,688 \pm 0,004$	$3,773 \pm 0,004$	$1,52 \pm 0,23$	$0,254 \pm 0,005$
ZY10	$3,685 \pm 0,001$	$3,772 \pm 0,001$	$1,60 \pm 0,17$	$0,249 \pm 0,005$

Tabelle A.3.: Ergebnisse der GITT-Messungen für die vorgealterten Kathodenmaterialien.
Für die Kathode ZY6 ist aufgrund eines Zelldefekts nur ein Wert angegeben.

Zelle	rel. Diffusionskoeffizient			SoH(Diff) [%]
	1. Wert	2. Wert	Mittelwert	
LZ1	0,372	0,403	0,387	93,9
LZ2	0,391	0,353	0,372	90,2
LZ3	0,396	0,429	0,412	100,0
KA1	0,334	0,373	0,353	85,7
KA2	0,319	0,350	0,334	81,1
KA3	0,350	0,338	0,344	83,4
KA4	0,328	0,335	0,331	80,3
KA5	0,359	0,381	0,370	89,7
KA6	0,353	0,334	0,343	83,3
ZY1	0,403	0,366	0,385	93,2
ZY2	0,381	0,386	0,383	92,9
ZY3	0,293	0,306	0,300	72,6
ZY4	0,287	0,319	0,303	73,4
ZY5	0,355	0,316	0,336	81,4
ZY6	0,385	-	-	93,3
ZY7	0,376	0,322	0,349	84,6
ZY8	0,266	0,258	0,262	63,5
ZY9	0,338	0,362	0,350	84,8
ZY10	0,339	0,337	0,338	82,0

Tabelle A.4.: Ermittelte Gitterparameter und Intensitätsverhältnisse der vorgealterten Kathodenmaterialien. Es ist jeweils der Mittelwert aus zwei Einzelmessungen angegeben.

Zelle	Raumgruppe	$a = b$ [Å]	c [Å]	$\frac{c}{a}$	$\frac{I_{003}}{I_{104}}$
Literatur	$R\bar{3}m$	2,857	14,225	4,98	1,36
LZ1	$R\bar{3}m$	2,853	14,271	5,00	2,29
LZ2	$R\bar{3}m$	2,852	14,279	5,01	2,24
LZ3	$R\bar{3}m$	2,853	14,274	5,00	2,19
KA1	$R\bar{3}m$	2,852	14,276	5,01	2,26
KA2	$R\bar{3}m$	2,853	14,271	5,00	1,64
KA3	$R\bar{3}m$	2,844	14,329	5,04	2,44
KA4	$R\bar{3}m$	2,847	14,304	5,02	2,39
KA5	$R\bar{3}m$	2,847	14,309	5,03	2,22
KA6	$R\bar{3}m$	2,849	14,292	5,02	2,24
ZY1	$R\bar{3}m$	2,848	14,301	5,02	2,29
ZY2	$R\bar{3}m$	2,847	14,314	5,03	1,80
ZY3	$R\bar{3}m$	2,847	14,323	5,03	2,25
ZY4	$R\bar{3}m$	2,850	14,318	5,02	2,41
ZY5	$R\bar{3}m$	2,847	14,326	5,03	2,28
ZY6	$R\bar{3}m$	2,851	14,368	5,06	2,36
ZY7	$R\bar{3}m$	2,845	14,323	5,03	2,18
ZY8	$R\bar{3}m$	2,842	14,351	5,05	2,33
ZY9	$R\bar{3}m$	2,852	14,282	5,01	2,31
ZY10	$R\bar{3}m$	2,851	14,290	5,01	2,10

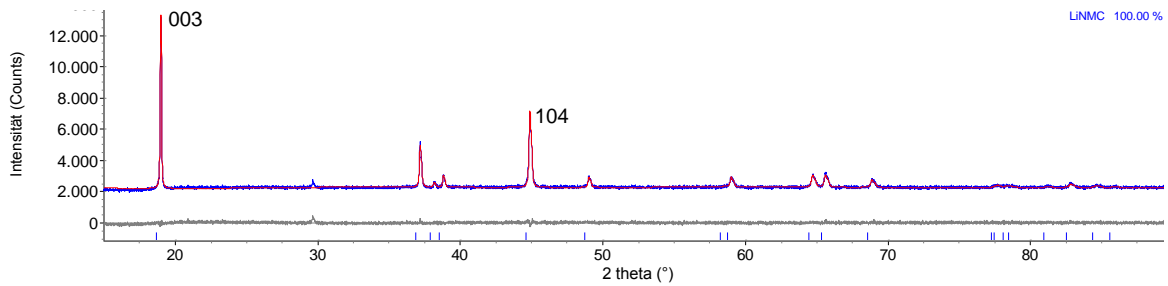


Abbildung A.3.: Diffraktogramm der Lieferzustandskathode LZ3 (blau), mittels Rietveld-Methode berechnetes Diffraktogramm (rot) und Differenzkurve (grau).

Tabelle A.5.: Ermittelte Gitterparameter der entladenen Kathodenmaterialien. Es wurde jeweils eine Messung durchgeführt. ^a Differenz der Werte für den Gitterparameter c , der direkt vermessen und der nachgeladenen Kathode.

Zelle	Raumgruppe	$a = b$ [Å]	c [Å]	$\frac{c}{a}$	Δc^a
LZ1	$R\bar{3}m$	2,855	14,250	4,99	0,021
LZ2	$R\bar{3}m$	2,855	14,259	4,99	0,020
LZ3	$R\bar{3}m$	2,855	14,251	4,99	0,023
KA1	$R\bar{3}m$	2,855	14,255	4,99	0,022
KA2	$R\bar{3}m$	2,855	14,256	4,99	0,016
KA3	$R\bar{3}m$	2,855	14,262	5,00	0,067
KA4	$R\bar{3}m$	2,855	14,257	4,99	0,049
KA5	$R\bar{3}m$	2,856	14,254	4,99	0,052
KA6	$R\bar{3}m$	2,855	14,252	4,99	0,040
ZY1	$R\bar{3}m$	2,856	14,247	4,99	0,054
ZY2	$R\bar{3}m$	2,855	14,249	4,99	0,065
ZY3	$R\bar{3}m$	2,856	14,251	4,99	0,072
ZY4	$R\bar{3}m$	2,856	14,252	4,99	0,065
ZY5	$R\bar{3}m$	2,856	14,248	4,99	0,078
ZY6	$R\bar{3}m$	2,857	14,254	4,99	0,114
ZY7	$R\bar{3}m$	2,857	14,251	4,99	0,073
ZY8	$R\bar{3}m$	2,857	14,248	4,99	0,103
ZY9	$R\bar{3}m$	2,857	14,253	4,99	0,029
ZY10	$R\bar{3}m$	2,856	14,249	4,99	0,040

Materialanalytik

Auswertung der Alterungsreihen (kathodenseitig)

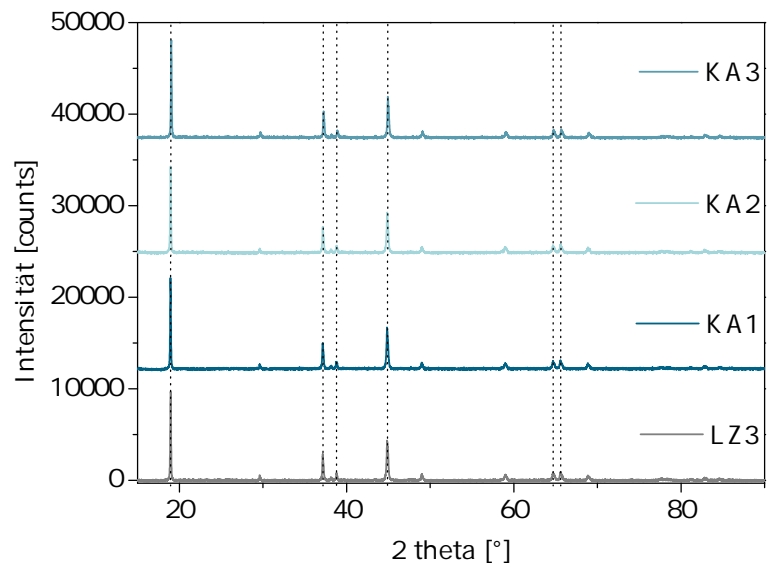
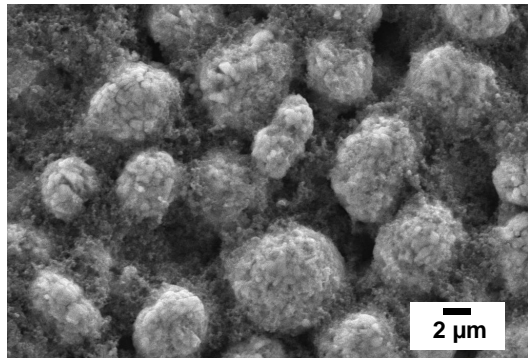
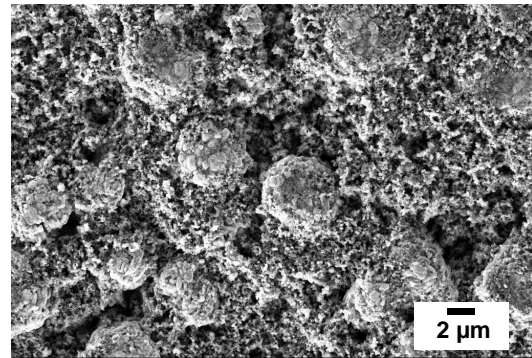


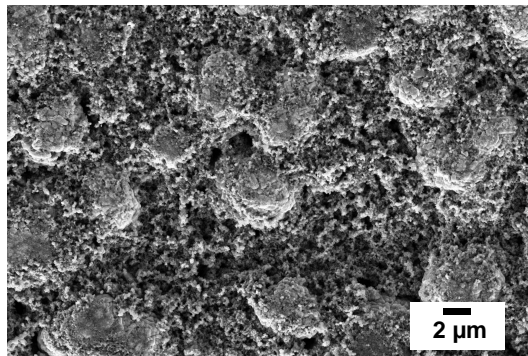
Abbildung A.4.: Röntgendiffraktogramme der Kathoden LZ3 und KA1-3.



(a)



(b)



(c)

Abbildung A.5.: REM-Oberflächenaufnahmen in 3.000-facher Vergrößerung der (a) kalendarrisch gealterten Kathode KA4 und (b) KA5 und (c) KA6.

A.2.2. Charakterisierung vorgealterter Anodenmaterialien

Elektrochemische Charakterisierung

Tabelle A.6.: Ergebnisse der Kapazitätsbestimmungen der vorgealterten Anodenmaterialien.

^a Gesundheitszustand der Vollzelle vor der Öffnung; der Vollzell-SoH entspricht dem Verhältnis der Kapazität der prismatischen Zelle nach dem Ende und vor Beginn der Zelltests. ^b Absolute Abweichung vom Anoden-SoH. ^c Durchschnittliche gemessene Kapazität der jeweiligen Knopfzell-Elektrode mit einer Fläche von 1,767 cm²

Zelle	Vollzell-SoH ^a [%]	Anoden-SoH ^b [%]	Kapazität ^c [mAh]	Anzahl Messwerte
LZ1	100,0	97,05 ± 1,3	4,403	6
LZ2	100,0	95,77 ± 1,1	4,345	6
LZ3	100,0	100,0 ± 1,6	4,536	9
KA3	81,49	93,0 ± 2,1	4,219	7
KA4	86,06	97,5 ± 1,5	4,424	8
KA5	86,42	95,08 ± 1,6	4,313	12
ZY1	83,58	89,3 ± 5,8	4,049	7
ZY2	86,98	96,6 ± 1,82	4,380	8
ZY3	82,91	92,75 ± 3,13	4,207	6
ZY4	80,07	95,7 ± 2,5	4,343	6
ZY5	82,67	88,68 ± 1,56	4,023	8
ZY6	78,74	95,42 ± 3,3	4,026	6
ZY9	87,55	90,6 ± 3,45	4,109	6
ZY10	67,75	93,0 ± 2,04	4,220	6

Tabelle A.7.: Ergebnisse der CV-Anpassung für die vorgealterten Anoden hinsichtlich der Parameter Peaklagen x_c , Flächenverhältnisse (A_2/A_1) und Peakbreiten ($w_1 + w_2$) und die dazugehörigen Abweichungen vom Mittelwert.

Zelle	x_{c1}	x_{c2}	x_{c3}	A_2/A_1	$w_1 + w_2$
LZ3	0,130 \pm 0,003	0,162 \pm 0,004	0,229 \pm 0,003	45,785 \pm 0,05	0,766 \pm 0,009
KA3	0,125 \pm 0,002	0,164 \pm 0,002	0,230 \pm 0,002	44,009 \pm 0,05	0,672 \pm 0,005
KA4	0,133 \pm 0,003	0,163 \pm 0,003	0,229 \pm 0,004	46,622 \pm 0,06	0,751 \pm 0,006
KA5	0,128 \pm 0,001	0,169 \pm 0,002	0,233 \pm 0,005	58,934 \pm 0,04	0,643 \pm 0,004
ZY1	0,129 \pm 0,006	0,162 \pm 0,006	0,231 \pm 0,002	36,945 \pm 0,12	0,616 \pm 0,015
ZY2	0,133 \pm 0,006	0,165 \pm 0,001	0,233 \pm 0,001	61,073 \pm 0,14	0,643 \pm 0,014
ZY3	0,126 \pm 0,004	0,164 \pm 0,001	0,231 \pm 0,005	45,919 \pm 0,11	0,630 \pm 0,007
ZY4	0,130 \pm 0,005	0,164 \pm 0,002	0,231 \pm 0,002	39,167 \pm 0,23	0,632 \pm 0,007
ZY5	0,124 \pm 0,003	0,164 \pm 0,005	0,233 \pm 0,004	82,494 \pm 0,23	0,911 \pm 0,007
ZY6	0,121 \pm 0,007	0,160 \pm 0,003	0,231 \pm 0,005	70,572 \pm 0,04	0,814 \pm 0,009
ZY9	0,126 \pm 0,006	0,164 \pm 0,005	0,232 \pm 0,003	40,958 \pm 0,21	0,661 \pm 0,006
ZY10	0,129 \pm 0,002	0,167 \pm 0,004	0,231 \pm 0,002	39,502 \pm 0,24	0,636 \pm 0,010

Tabelle A.8.: Ergebnisse der Ramanmessung der vorgealterten Anodenmaterialien.

^a Gesundheitszustand der Anodenhalbzelle nach der Öffnung; der Anoden-SoH entspricht dem Verhältnis der Kapazität der Halbzelle nach dem Ende und vor Beginn der Zelltests. ^b G/D-Bandenverhältnis aus dem Mittelwertspektrum. Für das Raman-mapping wurde ein Bereich von 40 x 40 mm verwendet. Der Abstand zwischen jedem Messpunkt betrug dabei 2 μm . Angabe inklusive der dazugehörigen mittleren Abweichung.

Zelle	Anoden-SoH ^a [%]	D-Bandenpeak [cm^{-1}]	G-Bandenpeak [cm^{-1}]	Raman ^b (I_G/I_D)
LZ1	97,05 \pm 1,3	-	-	4,5 \pm 0,2
LZ2	95,77 \pm 1,1	-	-	4,5 \pm 0,2
LZ3	100,0 \pm 1,6	1331,4	1580,0	4,5 \pm 0,2
KA3	93,0 \pm 2,1			4,2 \pm 0,2
KA4	97,5 \pm 1,5			3,9 \pm 0,2
KA5	95,08 \pm 1,6	1329,3	1580,2	4,1 \pm 0,2
ZY1	89,3 \pm 5,8	1329,9	1580,2	3,5 \pm 0,2
ZY2	96,6 \pm 1,82			3,9 \pm 0,2
ZY3	92,75 \pm 3,13			3,5 \pm 0,2
ZY4	95,7 \pm 2,5	1331,4	1581,2	3,3 \pm 0,2
ZY5	88,68 \pm 1,56	1331,1	1580,4	2,8 \pm 0,2
ZY6	95,42 \pm 3,3			2,4 \pm 0,2
ZY9	90,6 \pm 3,45			2,0 \pm 0,2
ZY10	93,0 \pm 2,04	1332,3	1581,0	3,2 \pm 0,2

A.2.3. Zyklisierung von Lieferzustandsmaterialien (kathodenseitig)

Tabelle A.9.: Ergebnisse der GITT-Messungen für die vorgealterten Kathodenmaterialien

Temperatur [°C]	rel. Diffusionskoeffizient			SoH(Diff) [%]
	1. Wert	2. Wert	Mittelwert	
10	0,285	-	-	69,1
23	0,396	0,429	0,412	100,0
45	0,592	-	-	143,6

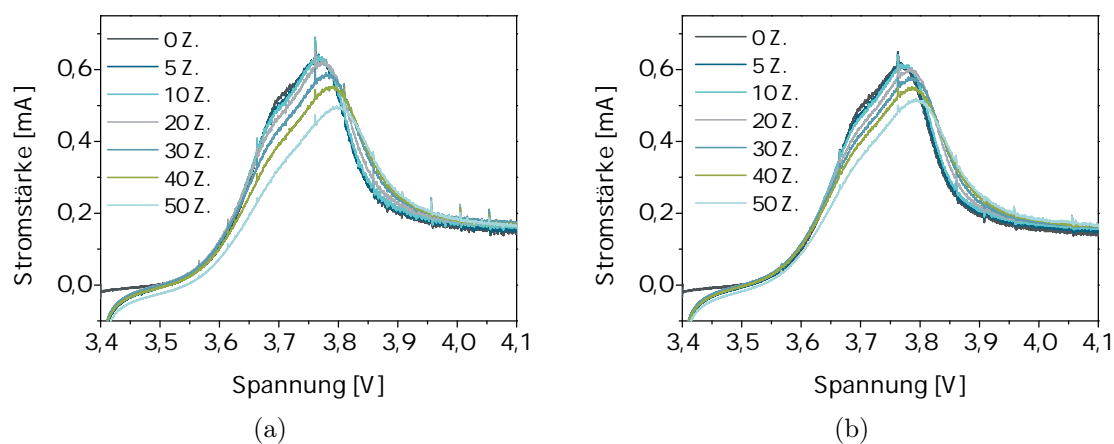


Abbildung A.6.: Cyclovoltammogramme der Kathoden LE0,5 (a) und LE1,0 (b) nach verschiedenen Zyklenanzahlen (Z.). Gezeigt ist jeweils der Vorwärtsscan.

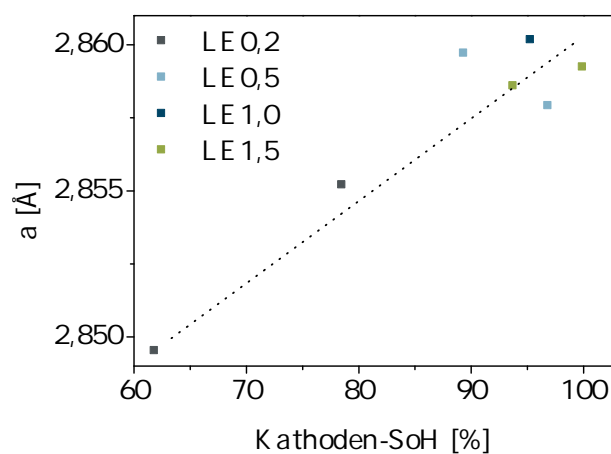
Abbildung A.7.: Auftragung der Gitterparameter a gegen den Kathoden-SoH für die zyklisierten Zellen LE0,2-LE1,5

Tabelle A.10.: Gesundheitszustände und ermittelte Gitterparameter der Kathodenmaterialien LE0,2 bis LE1,5 nach 50 Zyklen. Die oberen Werte beziehen sich auf die Kathoden, die nach bestimmten Zyklenzahlen charakterisiert wurden, die unteren Werte auf die Kathoden, die ohne zwischenzeitliche Charakterisierung zyklisiert wurden. Für die Kathode LE1,0 wurde nur ein XRD gemessen, da diese Kathode nach 50 Zyklen noch weiter zyklisiert wurde.

Zelle	Kathoden-SoH [%]		Gitterparameter a [Å]		Gitterparameter c [Å]	
	Einzelwert	Mittelwert	Einzelwert	Mittelwert	Einzelwert	Mittelwert
LE0,2	78,4	70,1	2,855	2,852	14,249	14,259
	61,8		2,850		14,269	
LE0,5	89,3	93,1	2,860	2,859	14,224	14,223
	96,8		2,858		14,223	
LE1,0	95,2	91,8	2,860	-	14,225	-
	88,3					
LE1,5	93,7	96,8	2,859	2,859	14,231	14,226
	99,8		2,859		14,221	

Tabelle A.11.: Gesundheitszustände und ermittelte Gitterparameter der Kathodenmaterialien L0,5 bis L1,5 nach 50 Zyklen. Die oberen Werte beziehen sich auf die Kathoden, die nach bestimmten Zyklenzahlen charakterisiert wurden, die unteren auf die Kathoden, die ohne zwischenzeitliche Charakterisierung zyklisiert wurden.

Zelle	Kathoden-SoH [%]		Gitterparameter a [Å]		Gitterparameter c [Å]	
	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert
L0,5	53,4	63,1	2,857	2,855	14,243	14,248
	72,7		2,853		14,253	
L1,0	39,4	53,1	2,845	2,849	14,314	14,289
	66,8		2,852		14,264	
L1,5	36,8	48,7	2,841	2,848	14,346	14,294
	60,5		2,855		14,242	

Tabelle A.12.: Gesundheitszustände und ermittelte Gitterparameter der Kathodenmaterialien E0,5 bis E1,5 nach 50 Zyklen. Die oberen Werte beziehen sich auf die Kathoden, die nach bestimmten Zyklenzahlen charakterisiert wurden, die unteren auf die Kathoden, die ohne zwischenzeitliche Charakterisierung zyklisiert wurden.

Zelle	Kathoden-SoH [%]		Gitterparameter a [Å]		Gitterparameter c [Å]	
	Einzelwert	Mittelwert	Einzelwert	Mittelwert	Einzelwert	Mittelwert
E0,5	98,4	101,9	2,858	2,859	14,234	14,230
	105,3		2,859		14,225	
E1,0	103,6	103,3	2,859	2,859	14,232	14,228
	103,0		2,858		14,224	
E1,5	103,7	103,5	2,858	2,859	14,233	14,228
	103,2		2,859		14,223	

Tabelle A.13.: Gesundheitszustände und ermittelte Gitterparameter der Kathodenmaterialien S1-3.

Zelle	Kathoden-SoH [%]	Gitterparameter a [Å]	Gitterparameter c [Å]
S1	101,9	2,859	14,234
S2	95,2	2,860	14,225
S3	47,4	2,849	14,273

Tabelle A.14.: Gesundheitszustände und ermittelte Gitterparameter der Kathodenmaterialien G1-4.

Zelle	Kathoden-SoH (%)	Gitterparameter a (Å)	Gitterparameter c (Å)
G1	98,6	2,859	14,220
G2	95,2	2,860	14,225
G3	95,4	2,859	14,221
G4	67,0	2,853	14,277

Tabelle A.15.: Gesundheitszustände und ermittelte Gitterparameter der Kathodenmaterialien G1-4.

Zelle	Kathoden-SoH (%)	Gitterparameter a (Å)	Gitterparameter c (Å)
T10	102,	2,858	14,225
T23	95,2	2,860	14,225
T45	83,9	2,838	14,353

A.2.4. Zyklisierung von Lieferzustandsmaterialien (anodenseitig)

Elektrochemische Charakterisierung

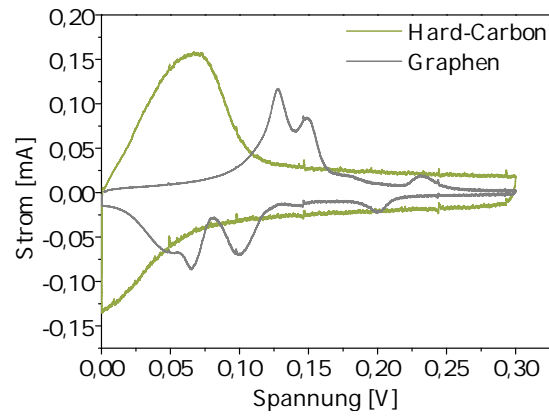


Abbildung A.8.: Cyclovoltammogramm als Formierungsprozess für Hard-Carbon und Graphen im Vergleich.

Tabelle A.16.: Auflistung der Ergebnisse der Stickstoffadsorptionsmessung der reinen Kohlenstoffpulverproben unter Angabe des Herstellers.

Hersteller	Kohlenstoff	Mittlere spezifische Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Fehler
Hitachi Chemicals	Soft-Carbon	2,26	± 0,13789
Sumitomo Bakelite	Hard-Carbon	4,51	± 0,39926
Hitachi Chemical	Natürlicher Graphit	2,27	± 0,15344
Hitachi Chemical	Künstlicher Graphit	3,55	± 0,08061
Cabot	Graphen	303,19	± 0,11102

Materialanalytik

Tabelle A.17.: Ergebnisse der Ramanmessung der hergestellten Kohlenstoffanodenmaterialien.

^a G/D-Bandenverhältnis aus dem Mittelwertspektrum. Für das Ramanmapping wurde ein Bereich von 40 mm x 40 mm verwendet. Der Abstand zwischen jedem Messpunkt betrug dabei 2 µm. ^b **Begin of Life**, Zeitpunkt vor Versuchsbeginn.

^c Z200, Zeitpunkt nach 200 Zyklen. ^d **End of Life**, Zeitpunkt nach Versuchsende.

Kohlenstoff- aktivmaterial	Mess- zeitpunkt	D-Bandenpeak [cm ⁻¹]	G-Bandenpeak [cm ⁻¹]	Raman ^a (I _G /I _D)
Künstlicher Graphit	BOL ^b	1335,3	1581,3	7,4 ± 0,2
Künstlicher Graphit	Z200 ^c	1328,8	1581,0	3,7 ± 0,2
Künstlicher Graphit	EOL ^d	1331,1	1581,4	3,3 ± 0,2
Natürlicher Graphit	BOL	1332,5	1580,8	1,1 ± 0,2
Natürlicher Graphit	EOL	1332,9	1581,2	0,65 ± 0,2
Soft-Carbon	BOL	1332,1	1597,8	0,9 ± 0,2
Soft-Carbon	Z200	1329,7	1597,8	0,87 ± 0,2
Soft-Carbon	EOL	1329,9	1594,5	0,8 ± 0,2
Hard-Carbon	BOL	1335,0	1596,4	0,9 ± 0,2
Hard-Carbon	EOL	1325,6	1591,2	0,9 ± 0,2
Graphen	BOL	1326,1	1577,7	1,1 ± 0,2
Graphen	EOL	1328,0	1581,4	0,8 ± 0,2

A. Anhang

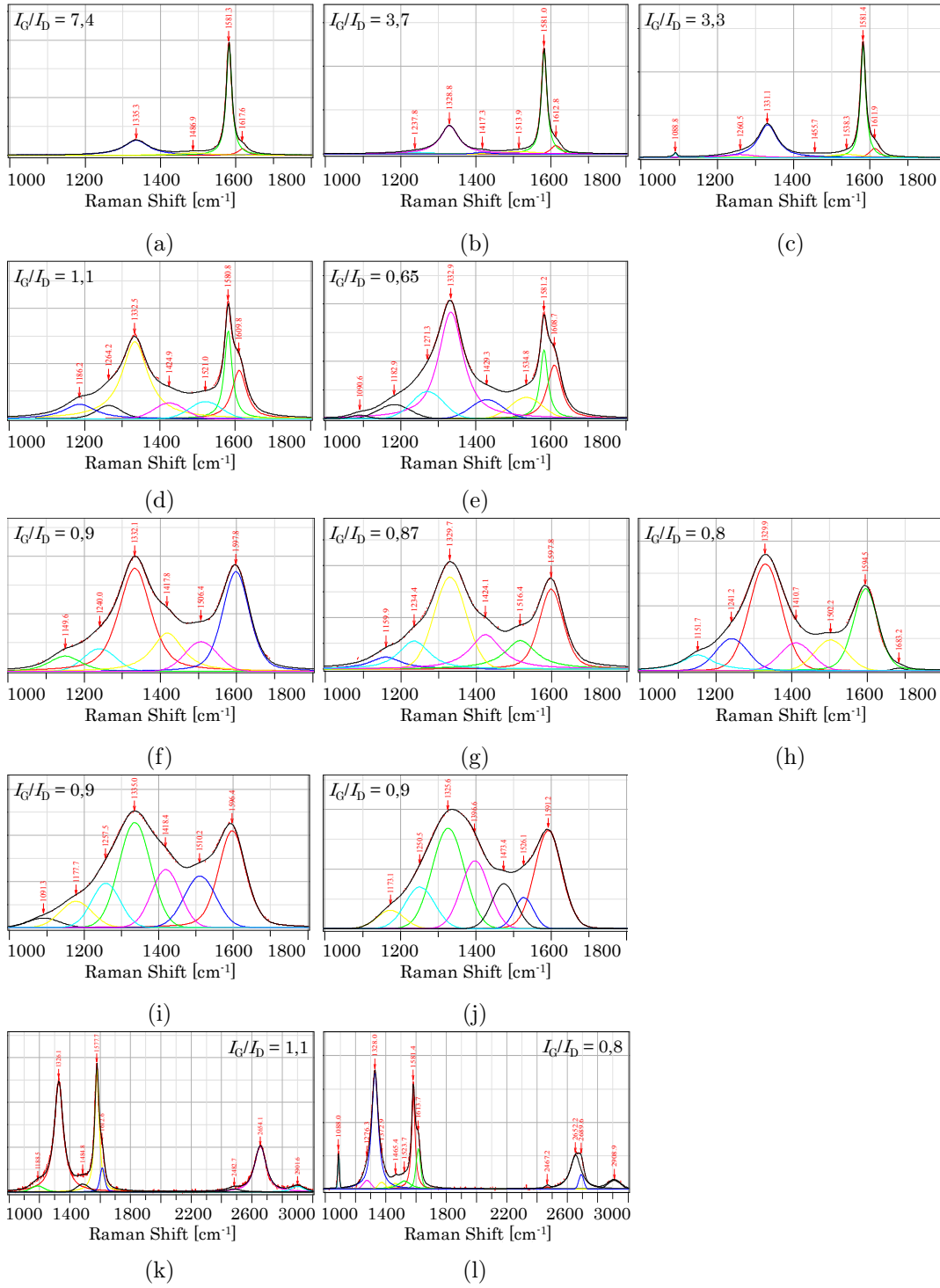


Abbildung A.9.: Raman-Spektren von (a-c) synthetischem Graphit, (d-e) natürlichem Graphit, (f-h) Soft-Carbon, (i-j) Hard-Carbon und (k-l) Graphen.

Zur Erklärung der Darstellung A.9:

- (a): Künstlicher Graphit zu Beginn des Versuches
- (b): Künstlicher Graphit nach 200 Zyklen
- (c): Künstlicher Graphit zum Ende des Versuches
- (d): Natürlicher Graphit zu Beginn des Versuches
- (e): Natürlicher Graphit zum Ende des Versuches
- (f): Soft-Carbon zu Beginn des Versuches
- (g): Soft-Carbon zu Beginn nach 200 Zyklen
- (h): Soft-Carbon zu Beginn zum Ende des Versuches
- (i): Hard-Carbon zu Beginn des Versuches
- (j): Hard-Carbon zu Beginn zum Ende des Versuches
- (k): Graphen zu Beginn des Versuches
- (l): Graphen zum Ende des Versuches